

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Политехнический институт  
Кафедра Материаловедение и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
В.И. Темных  

---

(подпись)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

### **БАКАЛАВАРСКАЯ РАБОТА**

**Направление 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов**  
**Профиль 22.03.01.07 Материаловедение и технологии материалов**  
**в машиностроении**

### **Влияние термической обработки и модифицирования расплава на структуру и свойства электротехнической меди**

Научный руководитель

---

(подпись, дата)

В. Г. Бабкин

Выпускник

---

(подпись, дата)

М.О. Огиенко

Нормоконтроль

---

(подпись, дата)

Л. А. Свечникова

Красноярск 2018

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
\_\_\_\_\_ В. И. Темных  
(подпись)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г

**ЗАДАНИЕ**  
**НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**  
**в форме бакалаврской работы**

Студенту (ке) Огиенко Маргарите Олеговне

Группа *MT 14-01Б* Направление (специальность) *22.03.01*

«Материаловедение и технологии обработки материалов»

Тема выпускной квалификационной работы: «Влияние термической обработки и модифицирования расплава на структуру и свойства электротехнической меди»

Утверждена приказом по университету № 2261/с от 14.02.2018

Руководитель ВКР: В.Г. Бабкин, профессор кафедры

«Материаловедение и технологии обработки материалов»

Исходные данные для ВКР: задание кафедры «МиТОМ»; методические указания к выполнению ВКР и её отдельных разделов; научная, учебная, методическая литература.

Перечень рассматриваемых вопросов (разделов ВКР):

- 1 Обзор литературных данных по методам управления литой структурой и свойствами электротехнической меди
- 2 Оборудование и методика проведения исследований
- 3 Результаты опытов и их обсуждения

Руководитель ВКР

\_\_\_\_\_  
(подпись)

В.Г. Бабкин

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_  
(подпись)

М.О. Огиенко

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1 Обзор литературных данных по методам управления литой структурой и свойствами электротехнической меди.....	4
1.1 Способы получения литых заготовок из меди и основные дефекты, образующиеся при их получении.....	4
1.2 Современные методы управления литой структурой и свойствами литых заготовок из меди.....	10
1.3 Исследование строения расплава меди, процессов кристаллизации и структурообразования заготовок из меди.....	12
1.4 Исследование влияния температуры перегрева и термоскоростной обработки расплава на процессы кристаллизации, структурообразования и свойств меди.....	13
1.5 Исследование влияния различных модификаторов на структуру меди.....	18
Выводы.....	30
Цель и задачи исследования.....	31
2 Оборудование и методика проведения исследований.....	32
2.1 Оборудование для плавки и литья экспериментальных образцов из меди.....	32
2.2 Оборудование для термического анализа опытных образцов из технической меди.....	35
2.3 Оборудование для металлографического анализа образцов, исследования твердости и механических свойств.....	36
3 Результаты опытов и их обсуждения.....	39
3.1 Влияние кислорода на структуру жидкой и твердой меди марки М1.....	39
3.2 Влияние термовременной обработки и скорости охлаждения расплава меди на повышение её качества.....	42
3.3 Влияние модифицирования расплава меди на её структуру и свойства.....	46
Заключение.....	49
Список использованных источников.....	50

## ВВЕДЕНИЕ

Медь является одним из электротехнических материалов, широко используемых в машиностроении, строительстве, медицине, домашнем обиходе и других отраслях. К качеству продукции постоянно возрастают требования потребителей, поэтому это влечет за собой необходимость проведения исследований, направленных на обеспечение требуемого уровня качества продукции. Требуется совершенствование уже имеющихся технологий, так как они не обеспечивают стабильного качества продукции.

Медь – металл, имеющий уникальное сочетание различных свойств: превосходная устойчивость к коррозии, высокая степень пластичности, привлекательные цвет и фактура, высокая теплопроводность и хорошая электропроводимость.

После очистки от примесей медь приобретает розоватый на изломе цвет, становится мягкой и ковкой. Удаление примесей значительно повышает тепло- и электропроводность, поэтому большая часть всей произведённой меди идёт на изготовление электротехнических изделий.

Чистая медь – ковкий и мягкий металл, достаточно тяжелый, отличный проводник тепла и электричества, легко подвергается обработке давлением. Именно эти качества позволяют применять изделия из меди в электротехнике. На долю электротехнических изделий идёт более 70 процентов всей производимой меди. Кабели, электротехнические шины, обмотки трансформаторов и другие электротехнические изделия изготавливаются из разных сортов меди.

# **1 Обзор литературных данных по методам управления литой структурой и свойствами электротехнической меди**

## **1.1 Способы получения литых заготовок из меди и основные дефекты, образующиеся при их получении**

**Шахтная плавка.** Это металлургический процесс, производимый в шахтной печи; применяется главным образом в цветной металлургии для выплавки чернового свинца, меди, медного и никелевого штейна. Загруженная сверху шихта, состоящая из окускованного металлсодержащего сырья, флюсов и кокса, по мере выгорания кокса и плавления материалов опускается, а вдуваемый через фурмы воздух или кислород, который необходим для сжигания кокса, и продукты горения движутся навстречу шихте. Вблизи фурм образуется кислородная зона, в которой кокс сгорает преимущественно до  $\text{CO}_2$ , выделяется основное количество тепла и достигается максимальная температура. За кислородной зоной образуется восстановительная зона, в которой горячие газы взаимодействуют с последующими слоями кокса, в результате чего газы обогащаются окисью углерода, а температура их снижается, т. к. процесс идёт с поглощением тепла; она практически прекращается при 800 °С.

В цветной металлургии используют восстановительную, сульфидирующую и окислительную шахтную плавку (Ш.п.). Сульфидирующую Ш. п. окисленных никелевых руд с добавкой пирита или гипса ведут в слабовосстановительной атмосфере с получением штейна. При восстановительной свинцовой Ш. п. получают черновой свинец, шлак, пыль и газы. При большом содержании в агломерате меди и серы образуется также медный штейн. Отходящие газы проходят через электрофильтр или рукавный фильтр, в котором улавливается пыль с повышенным содержанием окислов цинка и свинца. Окислительная Ш. п. медных сульфидных руд имеет целью не только удаление пустой породы со шлаком и получение медного штейна, но и окисление части серы сульфидов и удаление её в виде сернистого ангидрида; раз-

личают пиритную плавку и полупиритную плавку. Комбинированной окислительно-восстановительной плавкой является медно-серная Ш. п. с получением элементарной серы.

Наиболее характерные показатели Ш. п.: удельный расход кокса (отношение массы кокса к массе загруженной руды или шихты), удельный проплав (масса руды, агломерата или шихты, проплавленная за сутки на 1 м<sup>2</sup> площади сечения печи в плоскости фурм; при плавке свинцовой и медной сульфидной шихты удельный проплав равен 50–100, окисленных никелевых руд – 30–40 *т/м<sup>2</sup>. сут*), степень извлечения ценных металлов. Ш. п. по сравнению с взвешенной или отражательной плавками имеет более высокую производительность, низкую температуру отходящих газов и соответственно более высокий тепловой КПД; по сравнению с отражательной плавкой и электроплавкой обеспечивает большую десульфурацию. Недостатки Ш. п. являются: низкая концентрация сернистого ангидрида в отходящих газах, необходимость предварительного окускования сырья, большой пылевынос [1].

Основные тенденции совершенствования Ш. п. наряду с улучшением конструкции шахтной печи заключаются в обогащении дутья кислородом и подогреве дутья, автоматизации управления ходом плавки, улучшении подготовки шихты к плавке, а также в сочетании шахтной плавки с процессами до извлечения ценных металлов из шлаков и совершенствовании систем газо- и пылеулавливания.

**Литье слитков в неводоохлаждаемые изложницы.** Это наиболее давний способ получения слитков. В настоящее время таким способом получают круглые и плоские слитки сравнительно небольших размеров (диаметр 80–120 мм, толщина 20–50 мм, длина до 1000 мм). Чаще всего слитки получают заполнением вертикальных, разъемных или сплошных одnogнездных или многогнездных массивных изложниц. Схемы вертикальных изложниц представлены на рисунке 1.1.

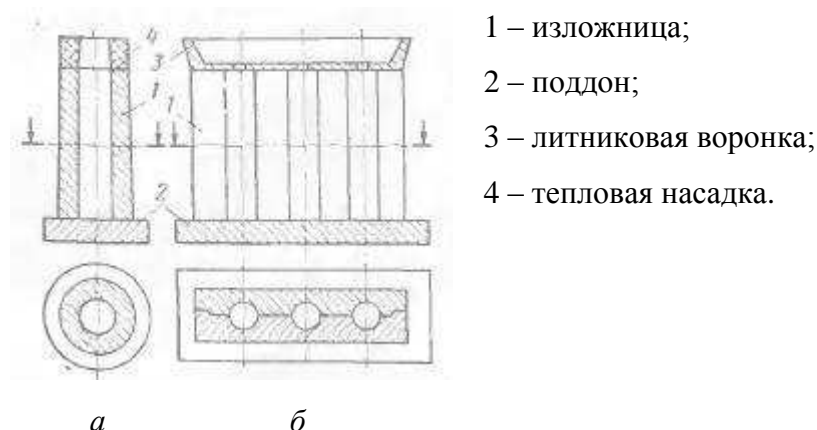


Рисунок 1.1 – Схемы чугунных вертикальных изложниц  
*a* – неразъемная одногнездная, *б* – разъемная многогнездная

Обычно, изложницы заполняют, заливкой сверху. При отливке стальных слитков часто используют заполнение снизу, так называемым «сифонным» способом по принципу сообщающихся сосудов. Для управления скоростью заливки широко применяют литниковые воронки, которые представляют собой железный кожух, футерованный внутри огнеупорной глиной. В дне воронки имеется необходимое число отверстий, от 1 до 10, в которые вставляют шамотные или графитовые втулки с определяемым внутренним диаметром. Воронки устанавливают чуть выше верхнего допустимого уровня металла в изложнице.

В начале заливки, когда первые порции металла падают на дно с достаточно большой высоты, металл разбрызгивается и окисляется. Образующиеся оксиды замешиваются внутрь самого расплава, и так как сразу после заливки металл затвердевает, то вероятность отделения и всплывания захваченных оксидов сильно мала, и они в большом количестве оказываются внутри слитка. Очевидно, чем с более высокого расстояния падает струя металла и чем больше ее сечение, тем сильнее металл загрязняется оксидами.

Для предотвращения приваривания и газовых дефектов перед заполнением металлом рабочие полости изложниц окрашивают различными смазками и красками. При заливке металла в изложницы происходит сухая пере-



гонка смазки. Выделяющиеся при этом газы защищают струю металла от окисления. Выгорание смазки влечет за собой прогрев воздуха в неровностях поверхности изложницы и его расширение до подхода жидкого металла, что уменьшает возможность образования на поверхности слитка дефектов. Интенсивное выделение летучих веществ, при перегонке смазки приводит к оттеснению шлака от поверхности изложницы и лучшему его всплыванию; на стенке изложницы, образующийся коксовый остаток, предотвращает приваривание к ней слитка.

В вертикальных изложницах затвердевание металла идет преимущественно с боковых сторон, поэтому всегда есть опасность образования усадочных раковин, пор и рыхлот в центральной зоне слитка. Если предположить, что происходит строго равномерное нарастание твердых кристаллов от стенок формы, то неизбежно образуется коническая усадочная раковина вверху слитка, которая переходит в тонкий центральный канал, разделяющий слои, выросшие с боковых стенок. И еще, если учесть, что сплавы затвердевают в температурном интервале, то наряду с усадочной раковиной может образовываться усадочная пористость, основная часть которой будет сосредоточена также в верхней части слитка и на стыке кристаллов, которые растут с противоположных сторон.

Основным недостатком литья в неводоохлаждаемые изложницы является относительно малая скорость отвода тепла от кристаллизующегося металла и отсутствие условий для направленного затвердевания. Использование медленной заливки, а именно несколькими струями через воронки, позволяет направить ход кристаллизации непосредственно снизу вверх. Однако получить высококачественный слиток литьем в такие изложницы, особенно крупный, крайне невозможно.

**Способ непрерывного литья и прокатки.** Качество медной катанки в чаще всего определяется качеством непрерывнолитой заготовки. Медную катанку производят различными способами [2, 3], но наиболее распространенный и перспективный способ, который обеспечивает наибольшую произво-

дительность, является совмещенный способ непрерывного литья и прокатки *Contiroad* [4]. Технологическая схема включает шахтную газовую печь *Asarco*, которая используется для плавки медных катодов марки М00к, протяженный литейный тракт, литейную машину *Hazelett*, 14-клетевой прокатный стан *Mannesmann Demag Sack*, линию финишной обработки катанки. На рисунке 1.2 представлена схема плавильно-литейного участка. Полученный в шахтной печи расплав меди по соединительному желобу поступает в печь-миксер для гомогенизации по температуре, а затем по литейному желобу в промежуточный ковш, из которого производится поступление металла в литейную машину. При этом процессе происходит вдувание воздуха в соединительный желоб для корректировки содержания кислорода в меди, а в литейный желоб подается азот технической чистоты для контроля уровня расплава в нем.

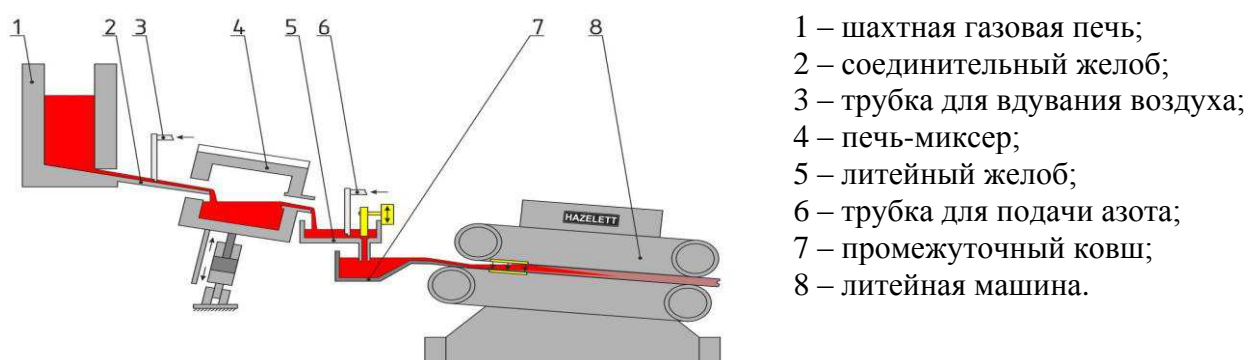


Рисунок 1.2 – Схема плавильно-литейного участка линии *Contiroad*

В литейной машине получают непрерывнолитую заготовку сечением  $120 \times 70$  мм, основным узлом которой является ленточный кристаллизатор. Ленточный кристаллизатор представлен на рисунке 1.3.

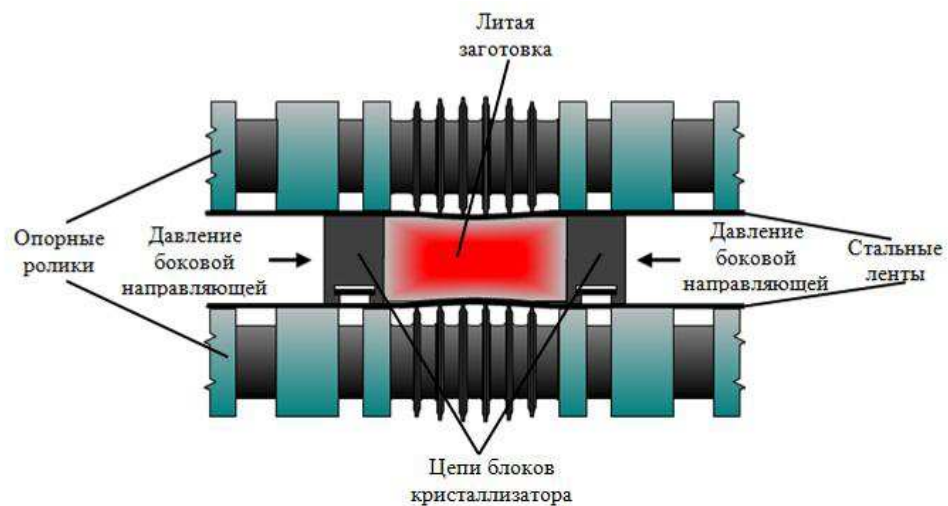


Рисунок 1.3 – Схема ленточного водоохлаждаемого кристаллизатора

Боковые стенки ленточного кристаллизатора представляют собой дамб-блоки, которые сделаны из бронзы корзона толщиной 50 мм. Горизонтальные (верхняя и нижняя) стенки образованы стальными лентами, их толщина составляет 1,2 мм. При такой конструкции кристаллизатора его стенки движутся с одинаковой скоростью вместе с заготовкой. Стальные ленты охлаждаются водой, которая подается на них через форсунки равномерно по длине кристаллизатора. Более сложную систему охлаждения имеют цепи дамб-блоков. В кристаллизаторе предусмотрены стальные водоохлаждаемые направляющие, которые препятствуют перемещению дамб-блоков в горизонтальном направлении. Охлаждение дамб-блоков в кристаллизаторе происходит при их контакте с водоохлаждаемыми направляющими, предусмотренным в которых является цилиндрический канал, который способствует циркуляции охлаждающей воды. Между дамб-блоками и направляющими устанавливается прокладка, сделанная из чугуна, для уменьшения трения. После выхода из зоны контакта с литой заготовкой цепи дамб-блоков проходят через емкость для окончательного охлаждения, с химически очищенной водой.

Далее для получения медной катанки диаметром 8 мм, литая заготовка попадает в 14-клетевой прокатный стан [8].

Несмотря на преимущества технологии «Contirol», существуют некоторые технологические сложности стабильного получения качественной

медной катанки. Часто в медной катанке встречаются такие дефекты, которые приводят к обрыву проволоки при волочении [5–7].

## **1.2 Современные методы управления литой структурой и свойствами литых заготовок из меди**

**Вибрация.** В настоящее время не существует общепринятого мнения о влиянии вибрации на процесс кристаллизации расплава. Выявлено что вибрация расплава приводит к усиленному зарождению новых кристаллов. При этом выделяется два основных механизма интенсивного зарождения кристаллов под действием вибрационной обработки. В одном случае в жидкости протекает процесс самопроизвольного зарождения кристаллов, который обусловлен переохлаждением. В другом случае под действием вибрационной обработки резко увеличивается число кристаллов в кристаллизующейся жидкости за счет разделения уже существующих кристаллов.

Из всех теорий, которые рассматривают процесс спонтанного зарождения кристаллов под действием вибрации, можно выделить два основных направления. Это теории Дж. Л. Уолкера и А.Н. Фридмана, из которых следует, что воздействуя вибрацией на расплав вызывает в нем увеличение давления, в результате повышается фактическое переохлаждение расплава, что приводит к увеличению скорости зарождения центров кристаллизации в расплаве. И теория, представленная в работах В.М. Говоркова и К.Н. Шабалина, согласно этой теории при динамическом воздействии вибрации на расплав зародыши вследствие большей плотности по сравнению с жидким металлом получают отличные от него ускорения и должны быть выбиты из тех мест, где они возникли. Таким образом, благодаря инерционному смещению частиц твердой фазы происходит разрушение барьеров, а именно тепловых и концентрационных, формирующихся вокруг зародышей при их возникновении, это облегчает процесс их дальнейшего роста.

В исследовательской работе «Влияние вибрации на формирование кристаллической структуры меди и медных сплавов» на практике были выявle-

ны оптимальные условия вибрации для меди марки М2 (частота  $\nu = 18$  Гц и амплитуда  $A = 1,5$  мм). Металлографический анализ структуры слитка показал, что при таких параметрах вибрационной обработки формируется равномерная структура, зерна равноосные, мелкие, со средней площадью  $0,43 \text{ мм}^2$ , средний размер дендритной ячейки составляет  $1,8 \text{ мкм}$ . Механические испытания образцов, вырезанных из слитка, показали, что временное сопротивление разрушению при растяжении равно  $253,1 \text{ МПа}$ , относительное удлинение равно  $59,3 \%$ , твердость по Виккерсу  $57,4 \text{ HV}$  [9].

**Ультразвуковая обработка.** С целью улучшения свойств черных и цветных металлов используется ультразвуковая обработка, которая неоднократно описана в научно-технической литературе [10–12]. Вводимые в расплав, ультразвуковые колебания, способствуют дополнительному перемешиванию, интенсифицируют процесс дегазации, препятствуют возникновению дендритной ликвации и концентрации неметаллических включений на границах зерен, что положительно влияет на формирование однородной структуры металла в процессе кристаллизации.

Применение ультразвука в технологическом процессе, позволяет гомогенизировать структуру медной заготовки и минимизировать количество ликвационных участков (вплоть до их полного отсутствия), благодаря этому сокращается обрывность проволоки при волочении, улучшается ее пластичность и свариваемость.

Достоинствами ультразвуковой обработки расплавов металлов при разливке являются: улучшение внутренней структуры слитка, повышение качества поверхности благодаря минимизации количества поверхностных дефектов, сокращение расхода энергии, стабилизация процесса литья, увеличение выхода годного. А также ультразвуковое оборудование по принципу действия является более простым по сравнению с альтернативными системами (например, электромагнитного перемешивания или динамического мягкого обжатия), позволяющими получить сходные положительные эффекты [13].

### 1.3 Исследование строения расплава меди, процессов кристаллизации и структурообразования заготовок из меди

Ввиду высокой теплопроводности меди в её структуре при литье преимущественно наблюдаются вытянутые в направлении отвода тепла кристаллические зерна. Причем это характерно для литых заготовок абсолютно разного сечения. В структуре литых заготовок, для дальнейшей пластической обработки, желательно иметь равноосные зерна с целью повышения их изотропности. Это позволит повысить технологичность литых заготовок при обработке давлением, а также улучшить механические свойства готовой продукции.

Во многом от способа получения заготовок и технологических параметров литья, зависят структура и свойства литых заготовок из меди для последующей пластической обработки. Литые заготовки из меди подвергаются обработке давлением, поэтому важным свойством литой меди является сопротивление деформации.

Макроструктура литых заготовок из меди, полученных различными способами литья, представлена на рисунке 1.4.

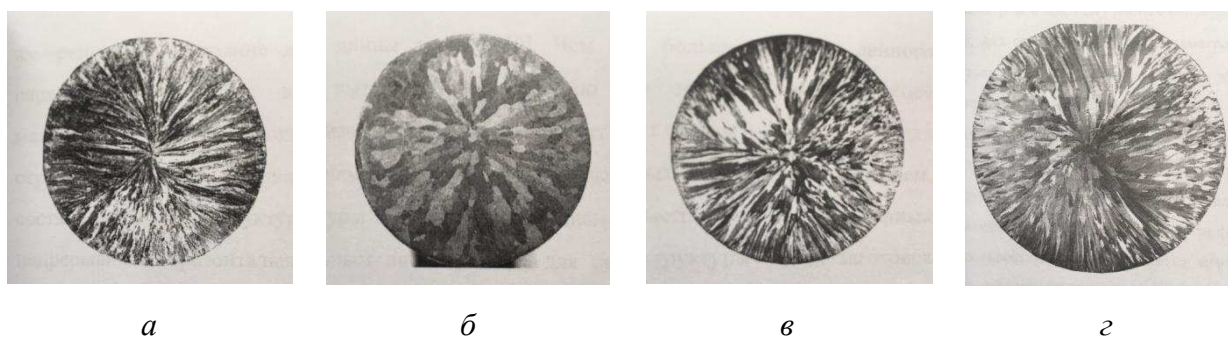


Рисунок 1.4 – Макроструктура поперечных темплетов литых заготовок из меди марки М00, полученных различными способами литья: *а* – слиток диаметром 40 мм (наполнительное литье); *б* – заготовка диаметром 17 мм (непрерывное горизонтальное литье); *в* – заготовка диаметром 8 мм (непрерывное литье методом вытягивания вверх); *г* – слиток диаметром 200 мм (полунепрерывное литье);

Анализируя макроструктуры литых заготовок из меди можно сделать вывод, что независимо от способа литья структура литых заготовок характеризуется столбчатым строением, что вызывает анизотропию свойств. При

этом размер столбчатых зерен определяется масштабным фактором литой заготовки и технологией ее получения.

Для обеспечения однородности механических свойств литой заготовки и снижения температурно-силовых параметров пластической обработки предпочтительно наличие в структуре зерен более равноосных за счет изменения технологических параметров литья и применения внешних воздействий на кристаллизующийся расплав. Наиболее благоприятной, с точки зрения уровня свойств и пластической обработки литых заготовок, является структура, характеризующаяся меньшим значением коэффициента формы зерна.

#### **1.4 Исследование влияния температуры перегрева и термоскоростной обработки расплава на процессы кристаллизации, структурообразования и свойств меди**

При изучении процесса кристаллизации литой меди представляет интерес влияния перегрева расплава и скорость его охлаждения.

В работе [14] исследовано влияние структурно-чувствительных свойств расплава меди на процесс кристаллизации и формирование структуры слитка. Структурно-чувствительным свойством является электроспротивление. Для измерения этого свойства ( $\rho$ ) изучали температурную зависимость электросопротивления жидкой меди марки М1 по методу вращающегося магнитного поля (1.5).

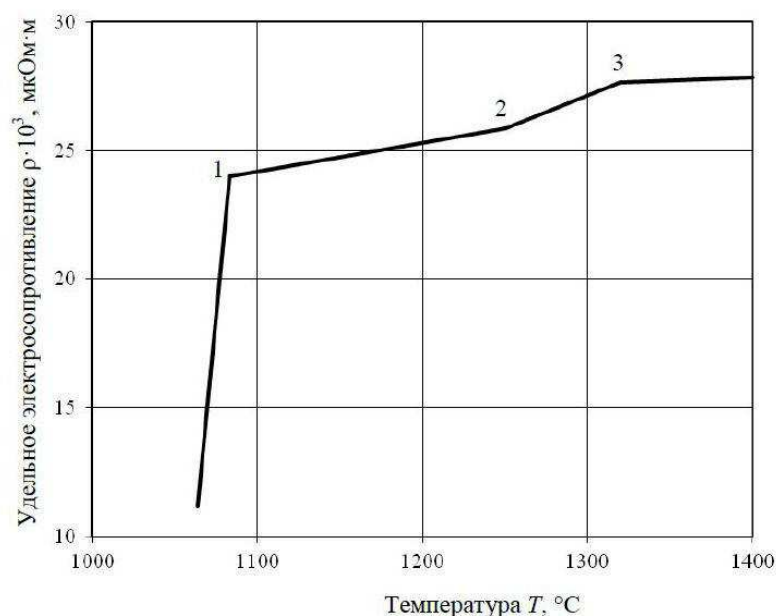


Рисунок 1.5 – Зависимость удельного электросопротивления меди от температуры

Аномальный характер изменения удельного электросопротивления жидкой меди наблюдается при температурах от 1250 до 1320 °C. В точке 1 начинается процесс плавления меди. Авторы работы предполагают, что по аналогии с другими металлическими расплавами (алюминиевыми, чугунами и сталями) в точке 2 начинается образование статистически разупорядоченной структуры жидкой меди, а в точке 3 заканчивается этот процесс и формируется статистически разупорядоченная (гомогенная) структура жидкой меди.

Ранее известно [15–16], что определенный перегрев с последующим охлаждением, а именно термоскоростная обработка ТСО расплавов оказывает модифицирующее влияние на сплавы на основе алюминия.

В связи с этим в работе [8] исследовалось влияние перегрева меди марки М1 и ее термоскоростной обработки на параметры жидкого состояния и процессы структурообразования. Жидкую медь перегревали до различных температур и охлаждали со скоростями 6, 20 и 140 °C/мин. В процессе охлаждения была измерена интенсивность гамма-проникающих излучений  $J$  на установке «Парабалоид-4» конструкции ЦНИИТМАШ.



В качестве параметров жидкого состояния в работе [8] определялись степень уплотнения жидкой меди от температуры перегрева до температуры кристаллизации –  $\Delta J_{\text{ж}}$  и коэффициент термического сжатия  $\alpha_{\text{ж}}$ , как тангенс угла наклона политермы интенсивности излучения  $J$  от температуры.

На рисунке 1.6 приведены результаты исследования, проведенные в работе [8]: влияния температуры и скорости охлаждения расплава меди на параметры жидкого состояния – степень уплотнения жидкой меди и коэффициент термического сжатия. Анализ этих результатов свидетельствует о том, что если увеличить скорости охлаждения меди это приводит к уменьшению степени ее уплотнения ( $-\Delta J_{\text{ж}}$ ).

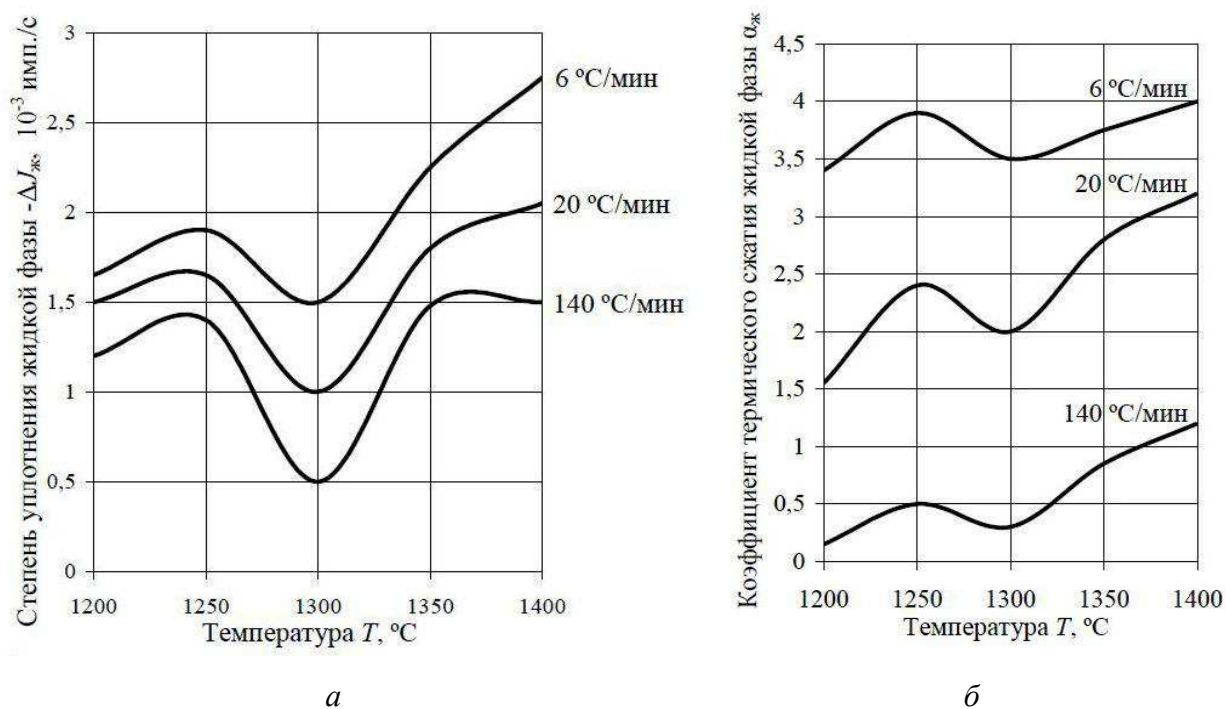


Рисунок 1.6 – Влияние температуры и скорости охлаждения расплава:  
 а – на степень уплотнения жидкой меди, б – на коэффициент термического сжатия

Температурная зависимость  $-\Delta J_{\text{ж}}$  при различных скоростях охлаждения носит экстремальный характер изменения с минимумами ее значений при температуре 1300  $^{\circ}\text{C}$  (рис. 1.6, а). При температурах 1350 и 1400  $^{\circ}\text{C}$ , превышающих температурный порог перехода статистической упорядоченной к разупорядоченной структуре жидкой меди (около 1280...1320  $^{\circ}\text{C}$ ), с увеличением скорости охлаждения наблюдается уменьшение степени уплотнения

жидкой фазы. Авторы предполагают, что это обусловлено фиксацией высокотемпературного типа разупорядоченной структуры, подвергающейся меньшей усадке. При низких скоростях охлаждения (6 и 20 °С/мин) возможна частичная релаксация разупорядоченной структуры жидкой меди за счет протекания диффузионных процессов, приводящих к упорядочению. Аномальный характер изменения степени уплотнения жидкой фазы при температуре 1300 °С, вероятно, связан с переходом упорядоченной структуры жидкой фазы к разупорядоченной при нагреве. Установлено, что с увеличением скорости ТСО наблюдается уменьшение коэффициента термического сжатия меди в жидком состоянии (рис. 1.6, б). Причем некоторое снижение значений коэффициента термического сжатия отмечается при температуре перегрева 1300 °С для всех скоростей охлаждения. Полученные данные согласуются с результатами, установленными при изучении температурной зависимости степени уплотнения жидкой фазы при различных скоростях охлаждения [8].

Наряду с этим, в работе [8] исследовалось влияние содержания примесей на кристаллизационные параметры меди, такие как температура начала кристаллизации и время кристаллизации. Эксперименты проводились с медью марок М00 и М1. Диаметр получаемых слитков составлял 30 мм, высота – 70 мм. Температура перегрева расплава составляла 1300 °С, скорость охлаждения соответствовала 20 °С/мин. Зависимости изменения температуры меди при охлаждении во времени представлены на рисунке 1.7.

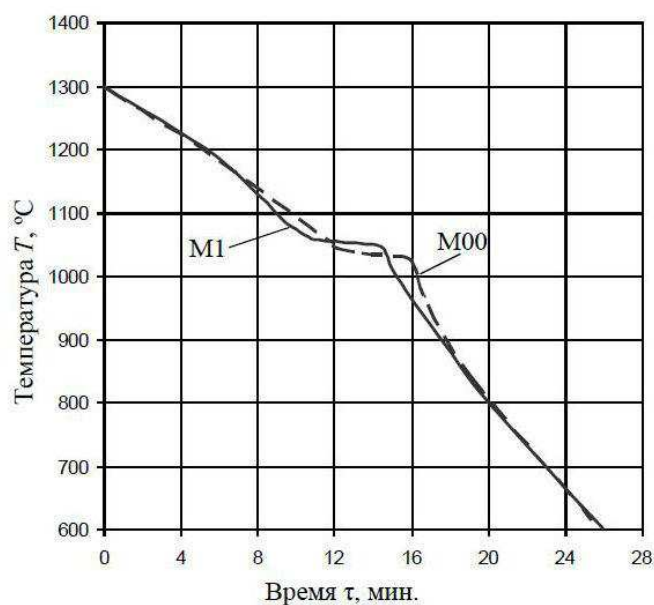


Рисунок 1.7 – Кривые охлаждения образцов меди марки M00 и M1

Очевидно, что при температуре плавления происходит разрушение дальнего порядка, характерный для кристаллического состояния меди, но сохраняется ближний порядок. Горизонтальная площадка, имеющаяся на кривой – это результат того, что отвод тепла компенсируется выделяющейся при затвердевании скрытой теплотой кристаллизации. Причем температура, соответствующая началу участка для меди марки M00, составляет 1052,9 °C, а для меди марки M1 – 1067,6 °C. Различается также протяженность участка. Для меди марки M00 временной интервал горизонтального участка составляет 3,7 мин, для меди марки M1 – 4,3 мин.

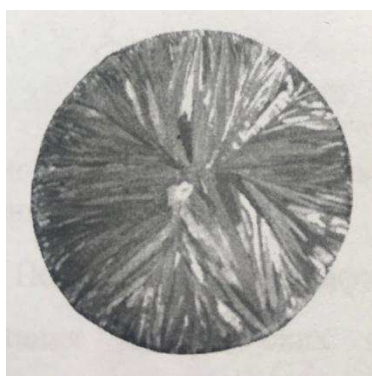
Полученные экспериментальные данные в работе [8] свидетельствуют о том, что для меди марки M00 величина зафиксированного переохлаждения составляет 30,1 °C, а для меди марки M1 – 15,4 °C в сравнении с равновесной температурой кристаллизации 1083 °C. Такое различие по величине переохлаждения можно объяснить чистотой меди марки M00 в отношении примесей, для которой величина переохлаждения выше.

Таким образом, регулируя такие параметры как: температура и скорость охлаждения расплава меди, которые существенно влияют на параметры жидкого состояния, можно управлять процессом кристаллизации меди.

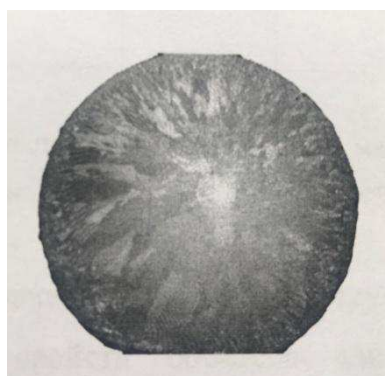
## 1.5 Исследование влияния различных модификаторов на структуру меди

**Модифицирование магнием.** Авторы работы [8] проводили лабораторные эксперименты по введению магния в расплав меди марки М1, с целью исследования его влияния на структуру и механические свойства. Магний вводили из расчета 0,002...0,01 % от массы расплава меди. Для ввода в расплав магний запрессовывался в тонкостенные медные трубки. Подготовленные таким образом навески магния вводили в тигель с расплавом меди при температуре 1160...1180 °С, после чего расплав в тигле перемешивали в течение 30...40 с для полного усвоения магния. Далее расплав меди заливали в предварительно подогретую до 300 °С изложницу из стали для получения слитка диаметром 40 мм и длиной 135 мм. Также, был отлит контрольный слиток без введения модификатора в расплав меди.

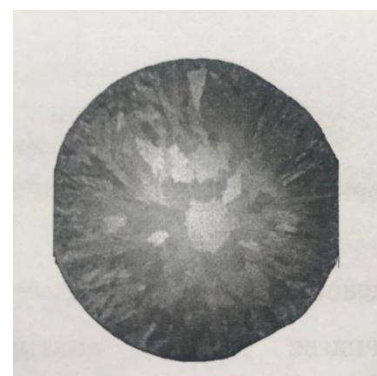
Из полученных слитков делались образцы для испытания механических свойств и металлографического анализа структуры. Макроструктура слитков меди в зависимости от количества введенного магния и результаты металлографического анализа структуры представлены на рисунках 1.8 , 1.9. За параметр, характеризующий размер зерна, приняли среднюю площадь сечения зерна, т.к. в структуре слитков меди присутствуют зерна различной формы.



*a*



*б*



*в*

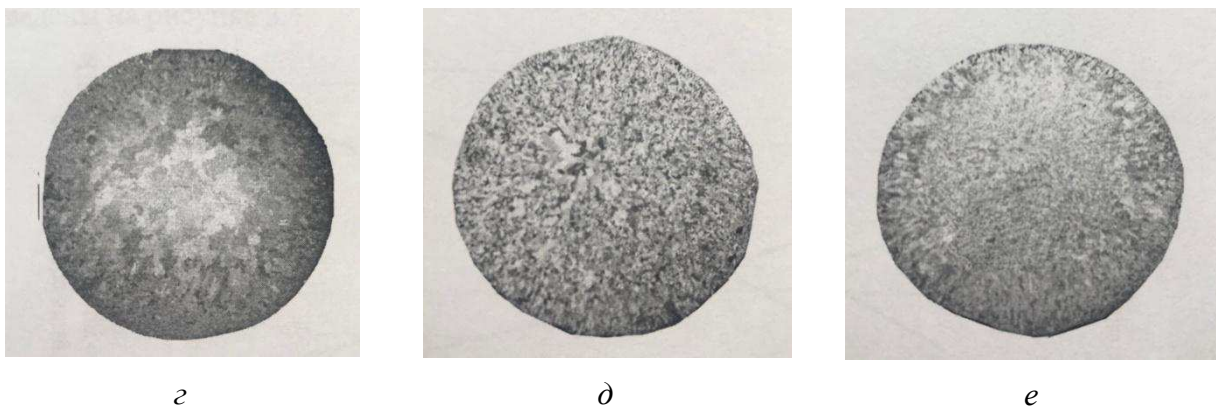


Рисунок 1.8 – Макроструктура слитков меди в зависимости от количества введенного магния: *a* – без модификатора; *б* – 0,002 % Mg; *в* – 0,004 % Mg; *г* – 0,006 % Mg; *д* – 0,008 % Mg; *е* – 0,01 % Mg

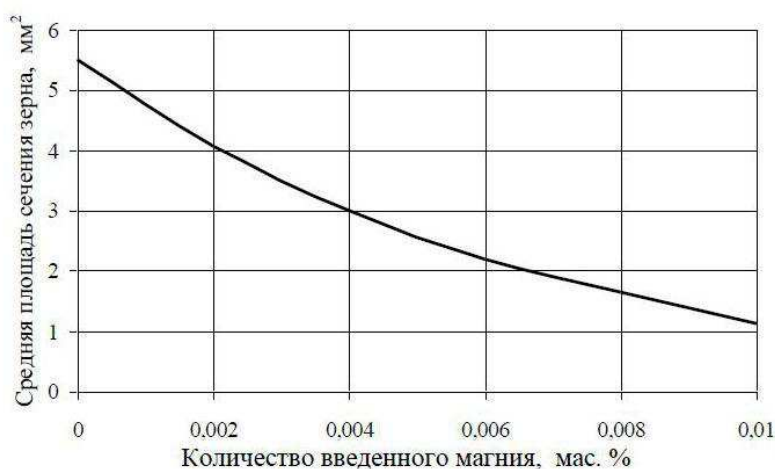


Рисунок 1.9 – зависимость средней площади сечения зерна от количества введенного магния

Анализ полученных данных показал, что с увеличением количества введенного магния происходит уменьшение средней площади сечения зерна с 5,5 до 1,1 мм<sup>2</sup>. А также, в структуре слитков формируется преимущественно мелкая равноосная структура меди, т.к. доля столбчатых зерен уменьшается. При введении в медь магния в количестве 0,008...0,01 мас. % формируется однородная мелкокристаллическая структура.

Помимо металлографического анализа структуры слитков в работе [8] проведены испытания механических свойств образцов слитков меди с различным количеством введенного магния. Результаты испытания механических свойств приведены на рисунке 1.10.

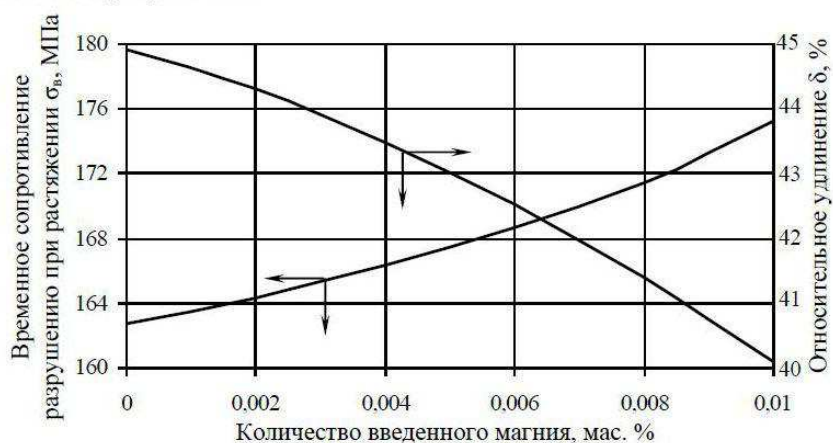


Рисунок 1.10 – Зависимость временного сопротивления разрушению при растяжении и относительного удлинения меди от количества введенного магния

Результаты механических свойств свидетельствуют, что с увеличением количества вводимого магния происходит повышение значений временного сопротивления разрушению при растяжении со 163 до 175 МПа и снижение относительного удлинения с 45 до 40 %. Авторы делают вывод, что это связано с измельчением кристаллической структуры меди и растворением магния в меди с образованием твердого раствора замещения. Полученные данные согласуются с результатами приведенных ранее исследований [17].

**Модифицирование титаном.** С целью исследования влияния титана на формирование структуры и уровень механических свойств меди марки М1, в работе [8] проводили лабораторные эксперименты по введению титана в расплав меди. С этой целью навеску титана из расчета 0,002...0,024 % от массы расплава меди запрессовывали в медную трубку. Методика проведения эксперимента оставалась прежней. При оценке влияния титана на структуру и свойства меди учитывали расчетное количество вводимого титана. Макроструктура слитков меди с различным количеством введенного титана представлена на рисунке 1.11.



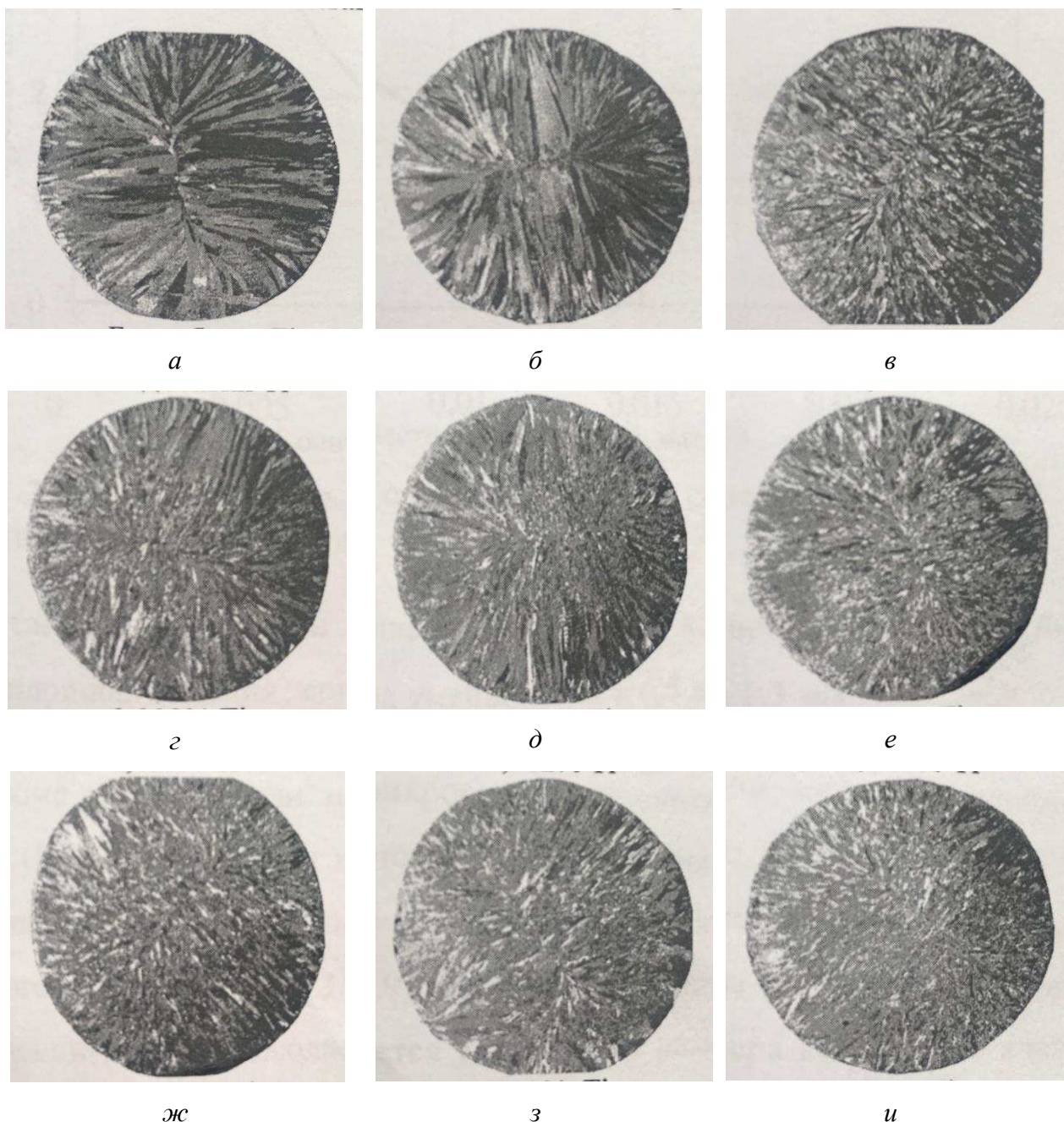


Рисунок 1.11 – Макроструктура слитков меди марки М1 с различным количеством введенного титана: *а* – без модификатора; *б* – 0,002 % Ti; *в* – 0,007 % Ti; *г* – 0,008 % Ti; *д* – 0,012 % Ti; *е* – 0,015 % Ti; *ж* – 0,018 % Ti; *з* – 0,023 % Ti; *и* – 0,024 % Ti

Металлографический анализ структуры слитков показал, что если увеличивать количества вводимого титана, то наблюдается уменьшение средней площади сечения зерна (рис. 1.12).

Выявлено, что при введении титана в количестве от 0,002 до 0,024 % средняя площадь сечения зерна уменьшается с 6,5 до 1,3 мм<sup>2</sup>.

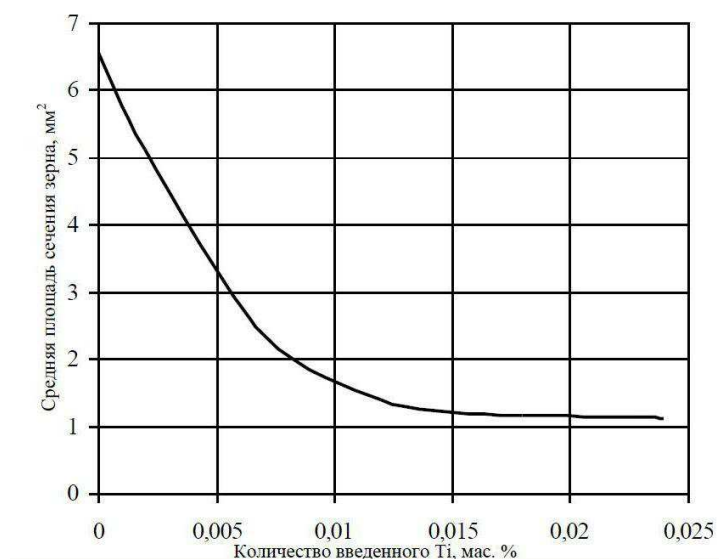
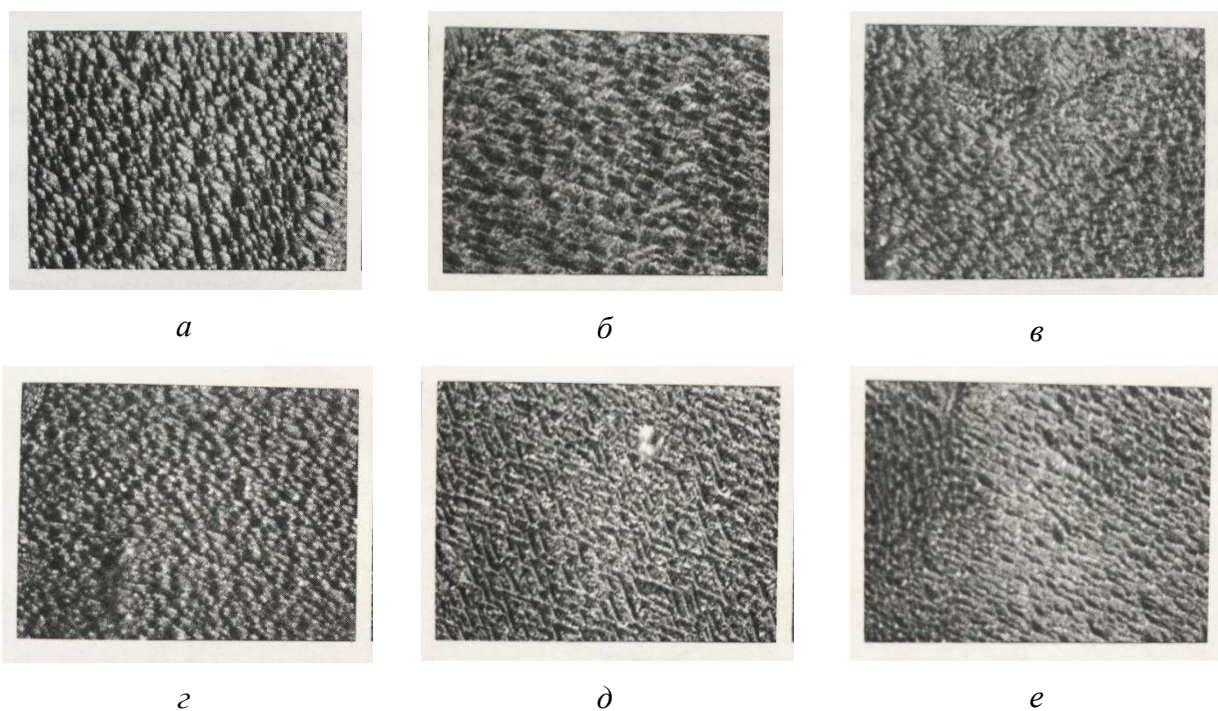


Рисунок 1.12– Зависимость средней площади сечения зерна литой меди от количества введенного титана.

Также была изучена микроструктура слитков меди, модифицированная титаном (рис. 1.13).





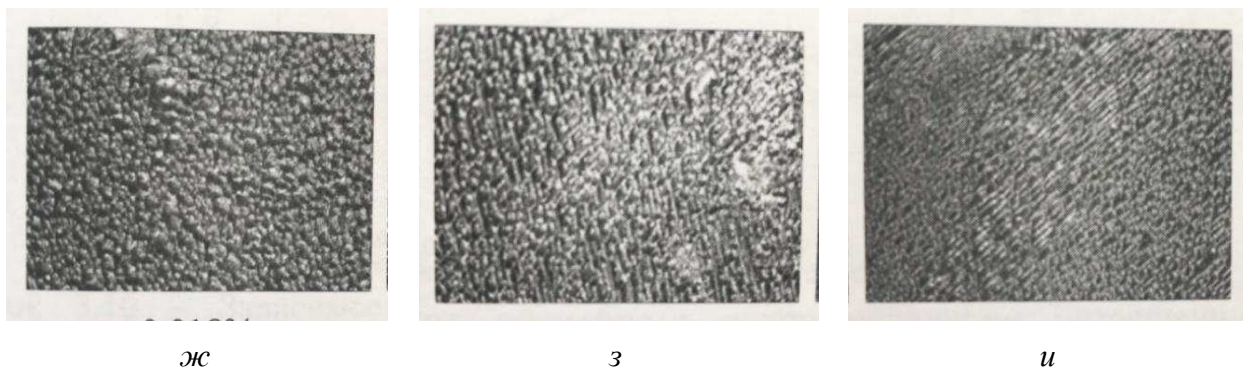


Рисунок 1.13 – Микроструктура меди марки М1 в зависимости от количества введенного титана (x1000): *а* – без модификатора; *б* – 0,002 % Ti; *в* – 0,007 % Ti; *г* – 0,008 % Ti; *д* – 0,012 % Ti; *е* – 0,015 % Ti; *ж* – 0,018 % Ti; *з* – 0,023 % Ti; *и* – 0,024 % Ti

В работе [8] была построена зависимость размера дендритной ячейки меди от количества введенного титана (рис. 1.14). Результаты анализа показывают, что при введении титана наблюдается уменьшение размера дендритной ячейки меди. Так, в структуре образца меди без введения модификатора размер дендритной ячейки составляет 3 мкм, а при введении титана в расплав меди в количестве 0,024 % размер дендритной ячейки уменьшается до 2 мкм.

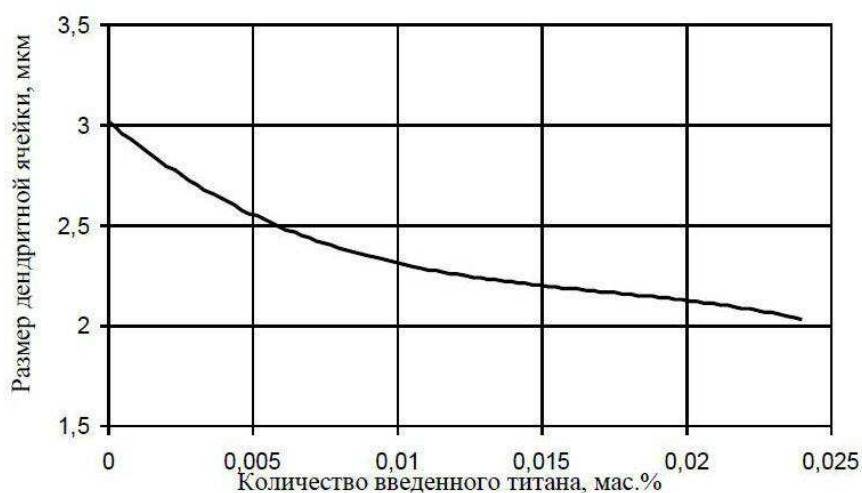


Рисунок 1.14 – Зависимость размера дендритной ячейки меди марки М1 от количества введенного титана

Наряду с металлографическим анализом макро- и микроструктуры образцов в работе [8] определялись механические свойства меди марки М1 с различным количеством введенного титана в литом состоянии: временное

сопротивление разрушению при растяжении, относительное удлинение и твердость по Виккерсу. Результаты испытаний механических свойств образцов приведены на рисунках 1.15, 1.16.

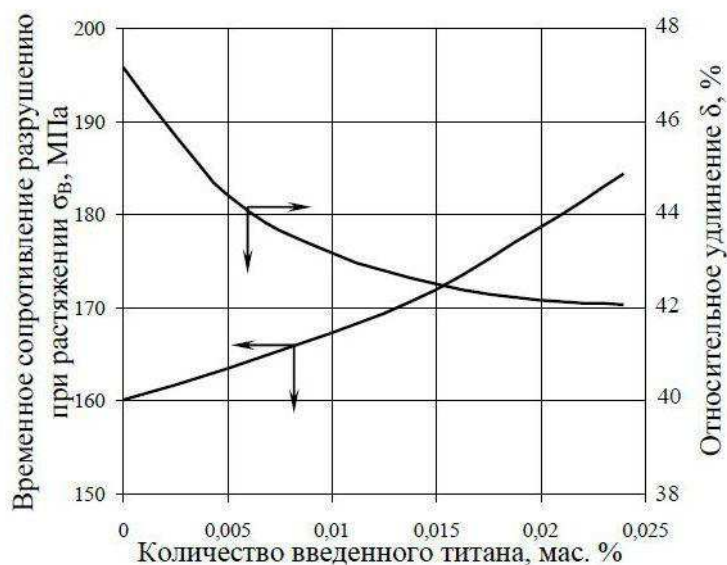


Рисунок 1.15 – Зависимость временного сопротивления разрушению при растяжении и относительного удлинения меди марки М1 в литом состоянии от количества введенного титана

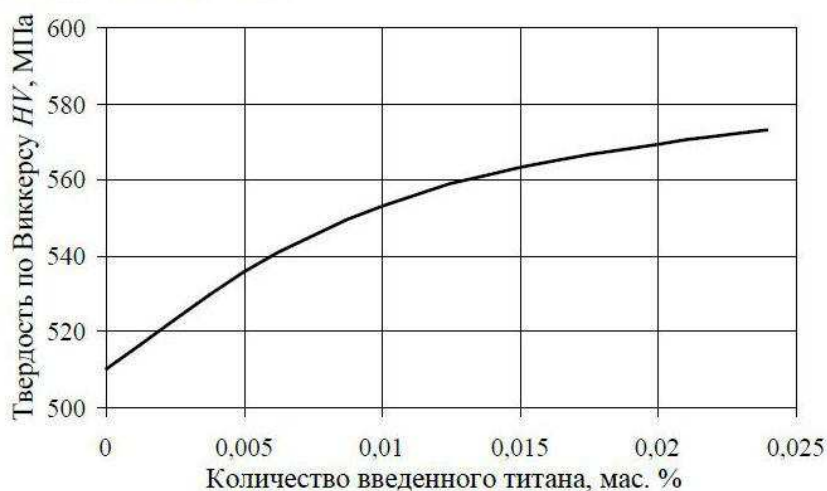


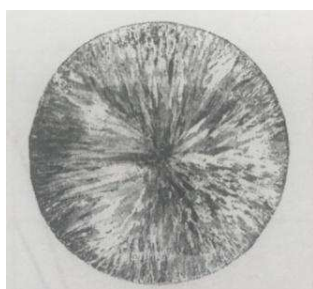
Рисунок 1.16 – Зависимость твердости по Виккерсу меди марки М1 в литом состоянии от количества введенного титана

Из результатов видно, что с увеличением количества вводимого в медь титана до 0,024 % наблюдается повышение временного сопротивления разрушению при растяжении со 160 до 184 МПа и твердости по Виккерсу с 510 до 570 МПа. С увеличением количества вводимого титана относительное уд-

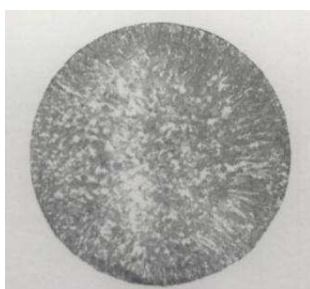
линение меди уменьшается с 47 до 42 %. Авторы приходят к выводу, что повышение значений  $\sigma_b$  и  $H$ , объясняется микролегированием меди титаном и измельчением ее структуры, однако при этом происходит незначительное уменьшение относительного удлинения.

**Модифицирование редкоземельными металлами.** Редкоземельные металлы не образуют больших областей растворимости с другими металлами в твердом состоянии, т.к. имеют сравнительно крупные размеры атомов. Между собой редкоземельные металлы неограниченно растворимы как в жидком, так и в твердом состоянии.

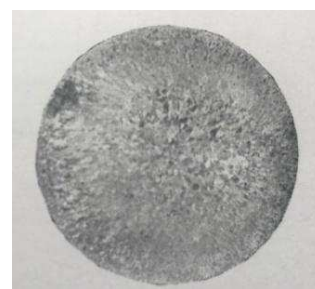
Для исследования влияния редкоземельных металлов на формирование структуры и свойств меди проводились эксперименты по модифицированию меди марки М00 и М1 миш-металлом [8]. Выплавка меди марки М1 осуществлялась в индукционной канальной печи ИЛК–1,6, а выплавка меди марки М00 – в шахтной газовой плавильной печи *ASAPCO*. Расплав меди перегревался до температуры 1120 °С, после чего в него вводился миш-металл, запрессованный в медную трубку, из расчета 0,0025...0,0125 % от массы расплава в разливочном тигле с последующим перемешиванием в течение 30...40 с. Расплав заливался в предварительно подогретую до температуры 250 °С стальную изложницу для получения слитков диаметром 50 мм и высотой 450 мм. В ходе металлографического анализа структуры полученных слитков определяли среднюю площадь сечения зерна. Макроструктура слитков меди и зависимость средней площади сечения зерна, от количества введенного миш-металла, приведены на рисунках 1.17–1.19.



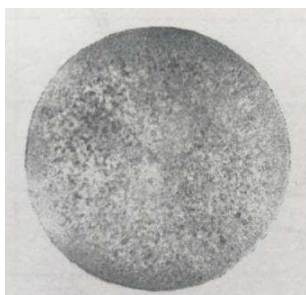
*a*



*б*



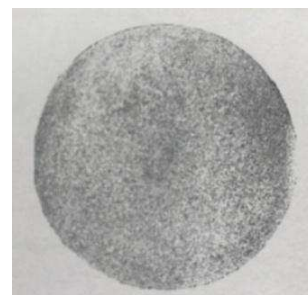
*в*



*а*

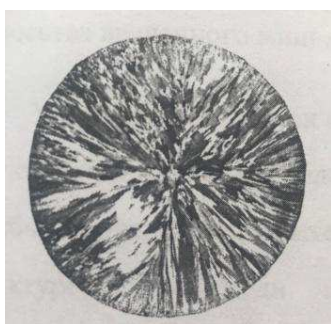


*б*

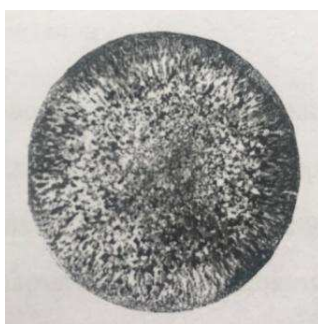


*в*

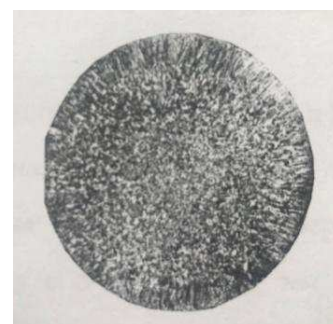
Рисунок 1.17 – Макроструктура слитков меди марки М00 в зависимости от количества введенного миш-металла (м.м.): *а* – без модификатора; *б* – 0,0025 % миш-металла; *в* – 0,005 % миш-металла; *г* – 0,0075 % миш-металла; *д* – 0,010 % миш-металла; *е* – 0,0125 % миш-металла



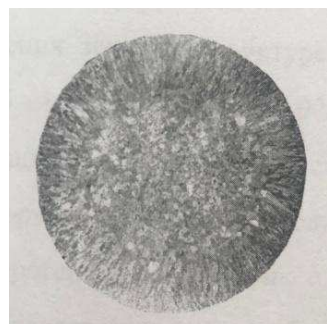
*г*



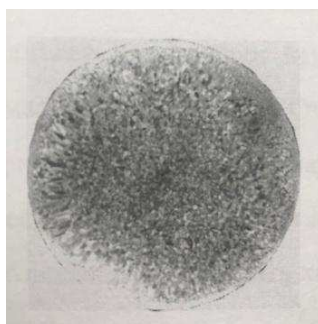
*д*



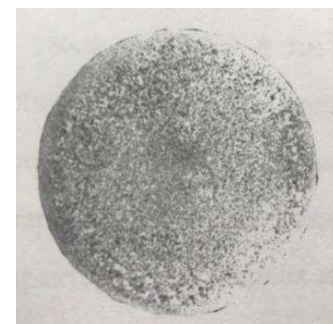
*е*



*а*



*б*



*в*

Рисунок 1.18 – Макроструктура слитков меди марки М1 в зависимости от количества введенного миш-металла: *а* – без модификатора; *б* – 0,0025 % миш-металла; *в* – 0,005 % миш-металла; *г* – 0,0075 % миш-металла; *д* – 0,010 % миш-металла; *е* – 0,0125 % миш-металла

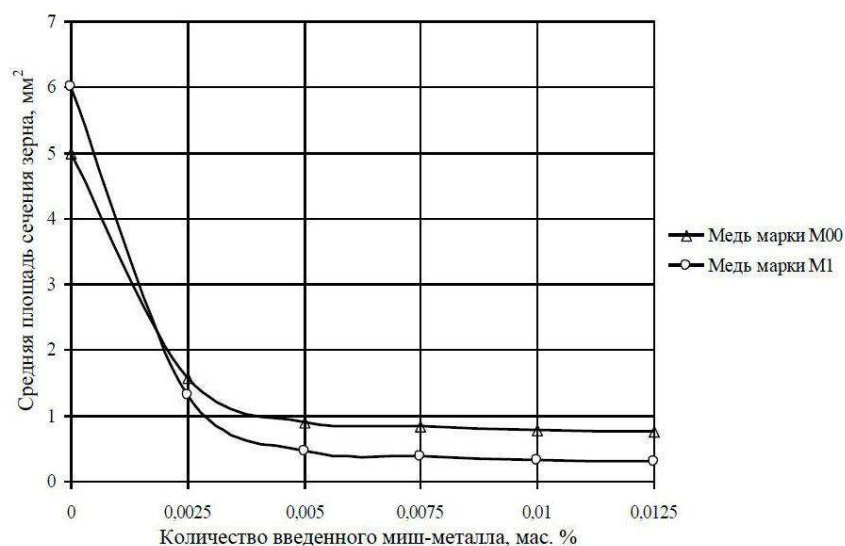


Рисунок 1.19 – Зависимость средней площади сечения зерна литой меди от количества введенного миш-металла

Было установлено, что при вводе миш-металла в расплав меди марок М00 и М1 в структуре слитков преобладают равноосные зерна, а протяженность зоны столбчатых зерен невелика. При этом средняя площадь сечения зерна в структуре слитков меди марки М00 уменьшается с 5 мм<sup>2</sup> до 0,9 мм<sup>2</sup> при добавлении 0,005 мас. % миш-металла. А дальнейшем увеличении количества вводимого модификатора не имеет смысла, т.к. структура практически не изменяется. Средняя площадь сечения зерна в структуре слитков меди марки М1 уменьшается с 6 мм<sup>2</sup> до 0,45 мм<sup>2</sup> при введении 0,005 мас. % миш-металла. Отличие в значениях средней площади сечения зерна в структуре слитков меди марок М00 и М1 авторы объясняют так, что содержание большего количества примесей в меди марки М1, способствуют гетерогенезации расплава и позволяют изменить характер затвердевания меди с последовательного на объемный.

Кроме изучения структуры полученных слитков, в работе [8] изучалось влияние миш-металла на механические свойства меди: временное сопротивление разрушению при растяжении, относительное удлинение и твердость по Бринеллю (рис. 1.20–1.22). Анализ результатов определения механических свойств образцов меди марок М00 и М1 свидетельствует, что с увеличением



количества вводимого миш-металла происходит рост временного сопротивления разрушению при растяжении, относительного удлинения и твердости по Бринеллю. Причем наиболее интенсивное увеличение значений механических свойств меди происходит при добавлении до 0,0075 мас. % миш-металла. Последующее увеличение количества вводимого миш-металла не приводит к значительному росту уровня механических свойств меди.

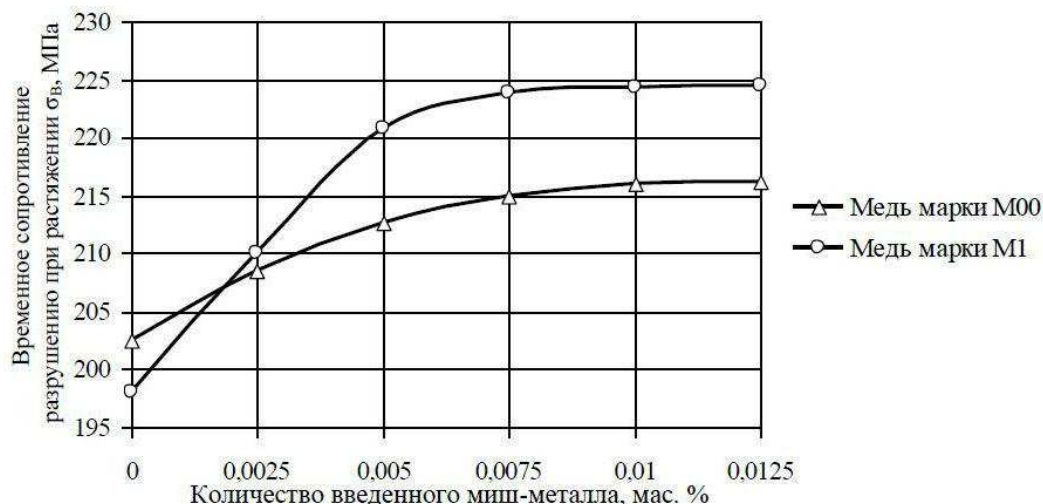


Рисунок 1.20 – Зависимость временного сопротивления разрушению при растяжении меди от количества введенного миш-металла

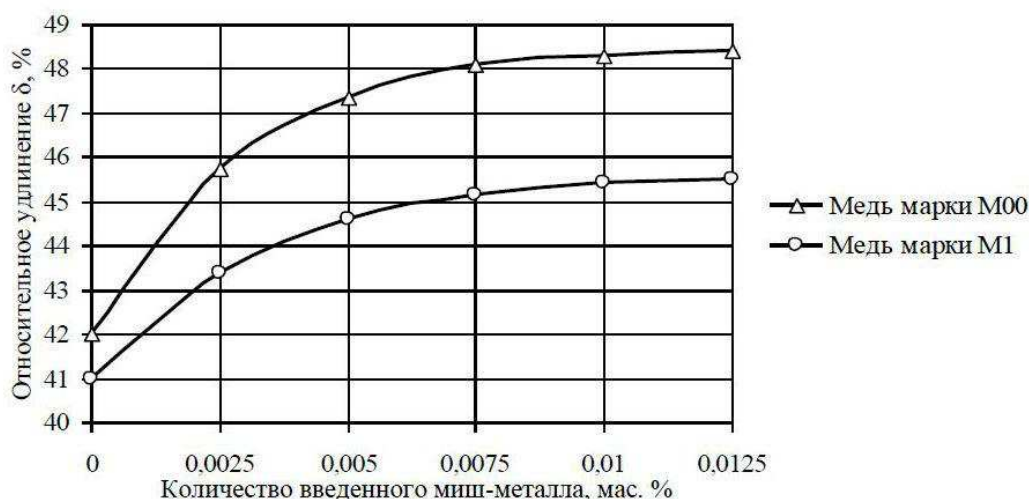


Рисунок 1.21 – Зависимость относительного удлинения меди от количества введенного миш-металла

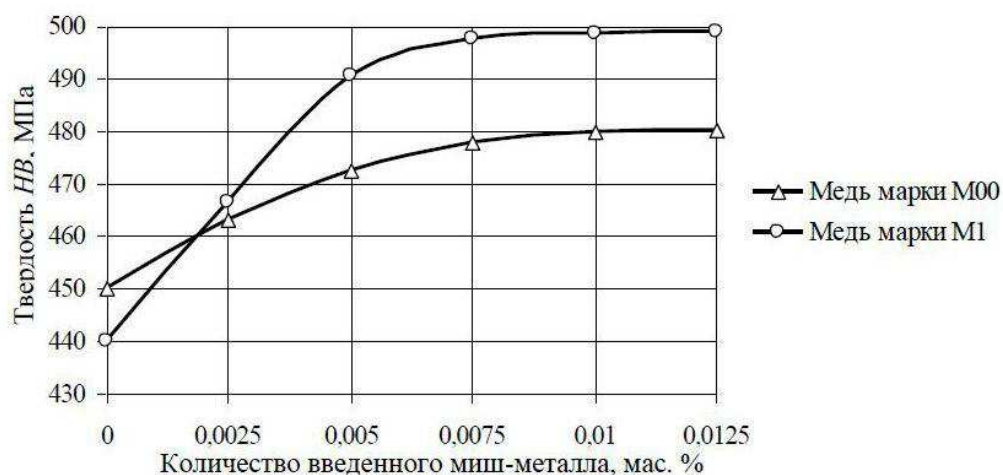


Рисунок 1.22 – Зависимость твердости меди от количества введенного миш-металла

Авторы отмечают, что относительное удлинение образцов меди марки М00 выше, чем образцов меди марки М1. При этом временное сопротивление разрушению при растяжении и твердость, наоборот, ниже. Они это объясняют тем, что содержание примесей в меди марки М00 ниже, чем в меди марки М1. Результаты испытания механических свойств полностью согласуются с результатами металлографического анализа структуры меди марок М00 и М1 в литом состоянии.

## Выводы

1 Медную катанку производят совмещенным способом непрерывного литья и прокатки *Contirod*. Согласно этому технологическому процессу медь выплавляют в газовой шахтной печи. При плавке на воздухе медь окисляется, образуемая закись меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) растворяется в жидком металле, что ухудшает качество электротехнической меди.

2 Непрерывнолитую заготовку получают в литейной машине, основным узлом которой является ленточный кристаллизатор. В связи с высокой теплопроводностью меди при затвердевании в кристаллизаторе литая заготовка приобретает столбчатое строение.

3 Важным показателем качества литой заготовки, определяющим её способность к пластической деформации, является однородность механических свойств по сечению заготовки, однако столбчатая структура этому не способствует из-за анизотропии свойств.

4 Установлено, что на процесс кристаллизации меди существенную роль играет перегрев расплава и скорость его охлаждения. Однако результатов исследования этих параметров недостаточно, чтобы судить об их влиянии на формирование кристаллической структуры.

5 Положительную роль на формирование равновесной мелкозернистой структуры оказывают методы внешнего воздействия на расплав (вибрация, ультразвуковая обработка, электромагнитное перемешивание), а также различные модификаторы, из которых наиболее перспективным является миш-металл.

6 на основании литературного обзора можно заключить, что для совершенствования технологии производства изделий из электротехнической меди, получаемых методом обработки металлов давлением, следует продолжить исследование по улучшению структуры меди за счёт гомогенизации расплава и его последующего модифицирования миш-металлом.



**Цель работы:** Изучение возможностей уменьшения степени микрогетерогенности расплава электротехнической меди при плавке на воздухе и улучшения структуры и свойств литых заготовок, подвергающихся последующему пластическому деформированию.

**Задачи исследования:**

1 На основании анализа литературного обзора по теме выпускной работы и результатов экспериментальных исследований, проводимых на кафедре, установить факторы, влияющие на формирование однородной по всему объему слитка структуры, определяющей качество изделия при пластической обработке литой заготовки.

2 Исследовать влияние перегрева расплава и скорости его охлаждения на формирование кристаллической структуры литой заготовки.

3 Исследовать влияние модифицирования расплава меди для получения мелкозернистой равноосной структуры.

## 2 Оборудование и методика проведения исследований

### 2.1 Оборудование для плавки и литья экспериментальных образцов из меди

Печь «Таммана» для лабораторных испытаний материалов.

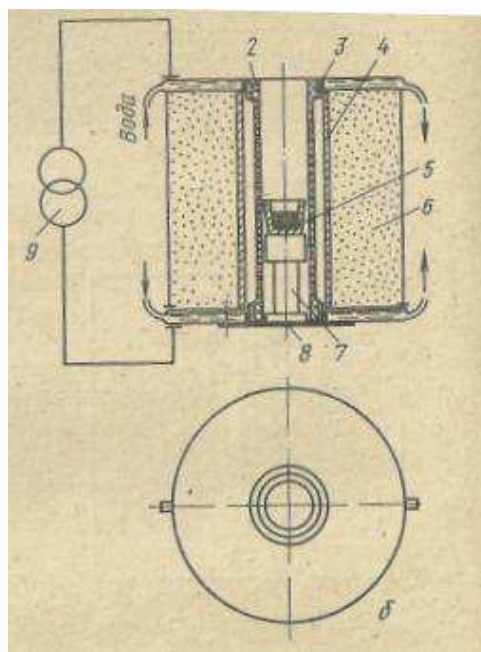
Технические характеристики печи «Таммана»:

- максимальная рабочая температура 2000 °С;
- масса исследуемых материалов до 400 г;
- возможность продувки инертными газами.

Печь Таммана (рис. 2.1) в связи с простотой конструкции и возможностью плавного регулирования температуры в большом диапазоне температур (до 2000° С) широко используется в лабораториях [18].



*а*



*б*

2 – графитовая нагревательная трубка, 3 – контактные полукольца, 4 – экран, 5 – тигель с металлом, 6 – теплоизоляционная засыпка, 7 – графитовая подставка, 8 – нижняя крышка, 9 – трансформатор.

Рисунок 2.1 – Печь Таммана: *а* – общий вид; *б* – схема печи.

**Литье в кокиль** – это технологический процесс изготовления отливок путем заливания металлического расплава в многооборотные формы, выполненные из стали. Эту форму называют кокиль (рис 2.2).

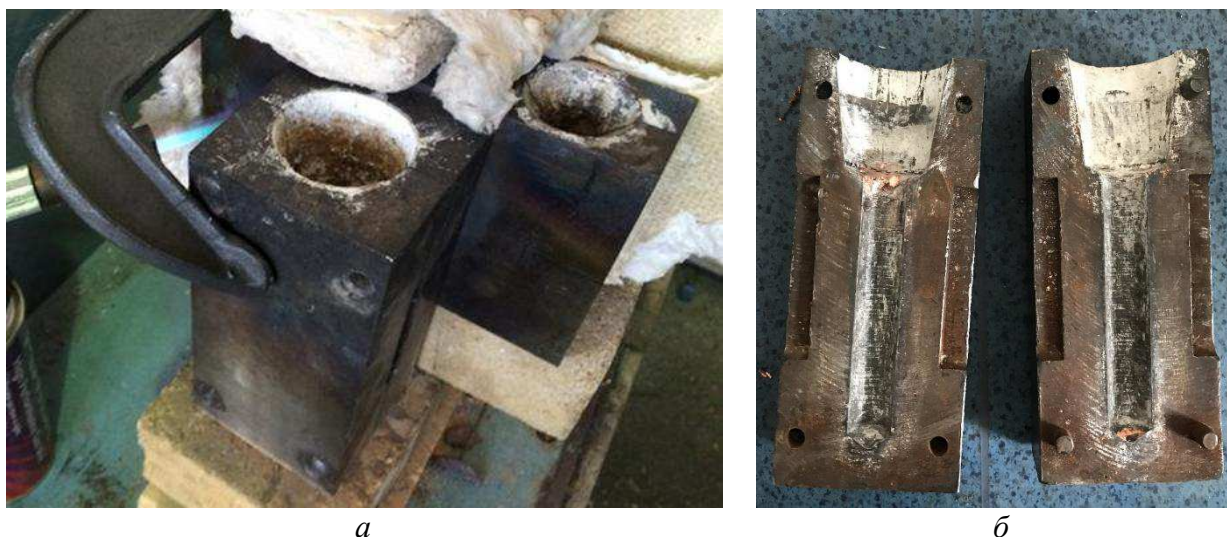


Рисунок 2.2 – Кокиль: *а* – общий вид, *б* – кокиль в разъёме

Перед началом литья в кокиль металлического расплава необходимо выполнить операции технологического процесса по подготовке его к работе. Эта работа выполняется в несколько этапов.

1 Поверхности кокиля и место стыков полуформ необходимо очистить от загрязнений, коррозии, масел.

2 Выполняют проверку подвижности перемещающихся деталей, точность их установки и надежность крепления на местах для этого предназначенных.

3 На этом этапе поверхности формы смазывают огнестойкими материалами. В этом качестве применяют специальные краски и смазки (например, смазки на основе оксида кальция или корунд).

Кокиль для литья – это многооборотная форма, изготавливаемая из стали. Несмотря на то что в такие формы могут использовать для получения отливок разных форм, их принципиальная конструкция одинакова. В состав кокиля для литья входят полуформы, плита, различные вставки и литейные стержни. С помощью последних, происходит формирование отливки. Для его

центрирования и соединения применяют штыри. Непосредственно перед началом заливки полуформы фиксируют с помощью специальных струбцин. Металлический расплав подают в форму через систему литников.

На рисунке 2.3. изображены полученные образцы после литья в кокиль.



Рисунок 2.3 – Полученные образцы после литья в кокиле

На ряду с водоохлаждаемым кокилем, в котором скорость охлаждения составляет  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в секунду, существует и неводоохлаждаемый, скорость охлаждения в котором составляет  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  в секунду [18].

## 2.2 Оборудование для термического анализа опытных образцов из технической меди

Синхронный термоанализатор *NETZSCH STA449 C Jupiter* (рис 2.4).

С помощью этого термоанализатора могут быть измерены калориметрические эффекты (ДСК) в образце. Такие как: удельная теплоемкость, фазовые диаграммы, энтальпии плавления, фазовые образования, фазовые переходы, переходы стеклования, кинетика реакций. Встроенные электромагнитные компенсационные микровесы с верхней загрузкой отличаются высокоточным разрешением в диапазоне суб–мкг, а также стабильностью измерений и надежностью.

При соответствующей калибровке, могут быть измерены тепловые потоки к образцу и обратно. Это позволяет измерить такие калориметрические эффекты как энтальпия, температура фазовых переходов или удельная теплоемкость образца.

*STA 449 C* разработан для применения как в диапазоне высоких, так и низких температур и позволяет проводить измерения до 1650 °С. Для такого широкого температурного интервала в распоряжение исследователя предоставляются различные варианты печей.

*STA 449 C Jupiter* является универсальным инструментом термоанализа, с помощью которого можно получить наиболее полную информацию о термических свойствах материалов в соответствии с современными требованиями к приборам термического анализа [19].

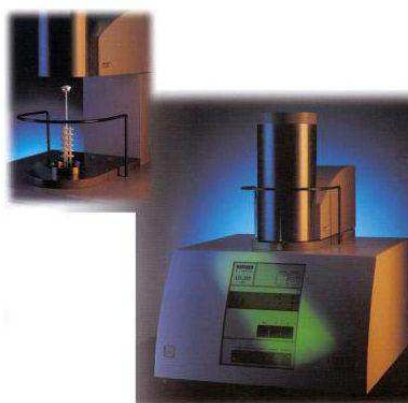


Рисунок 2.4 – Термоанализатор *NETZSCH STA449 C Jupiter*



## 2.3 Оборудование для металлографического анализа образцов, исследования твердости и механических свойств

Съемку микроструктуры производили на немецком микроскопе *AXIO Observer 40 MAT*, при увеличении  $\times 100$  и  $\times 500$  крат (рис 2.5), который позволяет визуально исследовать шлифы, сфотографировать и выводить на экран монитора с помощью программы *AxioVision 40 MAT*.

Микроскоп *Axio Observer 40 MAT* используется для проведения рутинных работ в заводских и небольших исследовательских лабораториях. Этот прибор с качественной широкопольной оптикой позволяет применять все доступные методы контрастирования и оснащается на заказ осветителями различного типа и мощности. Наличие фото/видео – выхода обеспечивает возможность документирования изображения с помощью цифровых камер и дальнейшую обработку изображения с помощью программ анализа изображений. Прибор позволяет наблюдать на экране монитора изображение с микроскопа, фиксировать его через принтер. Кроме того компьютерные программы позволяют фотографировать, запоминать и производить расчет количества и размеров структурных составляющих [20].



Рисунок 2.5 – Микроскоп *Axio Observer 40 MAT*

Микротвердость измеряли на образцах для металлографического анализа на приборе *DM8*, устройство которого представлено на рисунке 2.6 [21]. Метод микротвердости предназначен для определения микротвердости тонких и маленьких металлических образцов, а также хрупких материалов (ГОСТ 9450–76); в качестве индентора при измерении микротвердости использовали правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине  $136^\circ$ . На каждую точку образца делали по 7–10 замеров при нагрузке 200 кгс при увеличении  $\times 400$ .

Измеренные значения микротвердости были обработаны на ЭВМ по программе *Excel*.

С помощью микроскопа 8, прибор позволяет выбрать участок, на котором необходимо измерить твердость.

Прибор автоматический с электронным плато. Главное его назначение в исследовательских работах – оценка твердости отдельных фаз или структурных составляющих сплавов, а так же разницы в твердости разных участков этих составляющих.

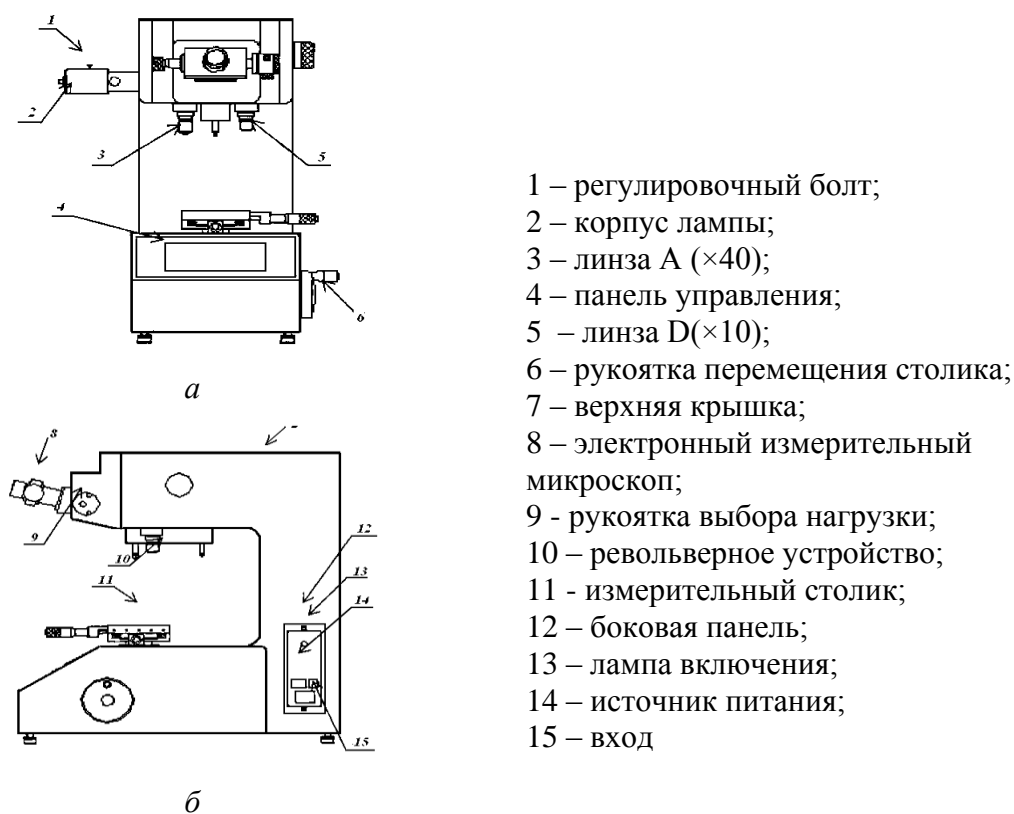


Рисунок 2.6 – Микротвердомер *DM*: а – вид спереди, б – вид сбоку

Поворотом револьверного устройства 10 устанавливается линза 3, 5, либо индентор. Выбор нагрузки осуществляется поворотом рукоятки выбора нагрузки 9. Выбор метода и запуск измерения осуществляется с помощью сенсорной панели управления 4.



### 3 Результаты опытов и их обсуждения

#### 3.1 Влияние кислорода на структуру жидкой и твердой меди марки М1

Следуя из главы 2, плавка меди проводится в печи сопротивления – в печи Таммана. В процессе плавления расплав взаимодействует с атмосферой и соответственно окисляется. Кроме того, в процессе затвердевания в системе  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$  образуется эвтектика (рис 3.1). В меди при температуре, соответствующей эвтектике ( $1065^\circ\text{C}$ ), максимальная растворимость кислорода составляет 0,39 %. Но с повышением температуры растворимость кислорода увеличивается и выше температуры  $1200^\circ\text{C}$  образуется область расслоения 2-х жидких фаз. Вначале выпадает твердая фаза –  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а затем (выше ее температуры плавления) – расплавленная оксидная фаза, насыщенная медью.

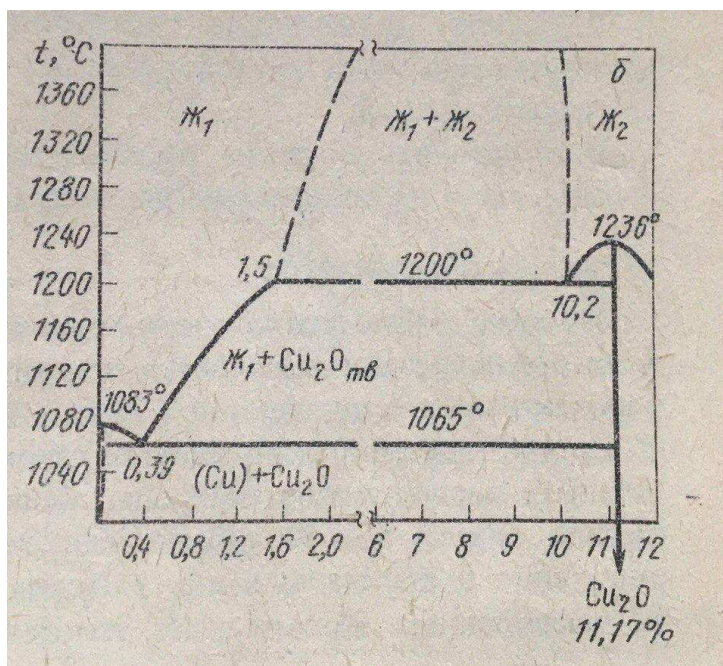


Рисунок 3.1 – Диаграмма состояния  $\text{Cu}-\text{O}$

Присутствие растворенного кислорода отрицательно влияет на свойства отвердевшего металла. Неблагоприятное влияние связано с тем, что с понижением температуры и в процессе затвердевания резко уменьшается растворимость кислорода в металле, сопровождающаяся выделением из него избыточной оксидной фазы, которая выявляется в твердом металле в виде ок-

сидных неметаллических включений. Кислород в виде включений снижает качество твердого металла, понижает его механические свойства и способность к пластической деформации. [24]

Методом термического анализа возможно определить фазовые переходы окисленной меди в условиях вакуума. Скорости нагревания, плавления образца в алундовом тигле и охлаждения на установке *STA 449 C* составляли 30 °C/мин. Результаты опытов представлены на рисунках 3.2 и 3.3.

Как следует из данных на рисунке 3.2, при температуре 1071,5 °C начинается плавление эвтектики Cu–Cu<sub>2</sub>O и при температуре ликвидуса 1089,5 °C оно заканчивается, что соответствует диаграмме состояния системы Cu–O.

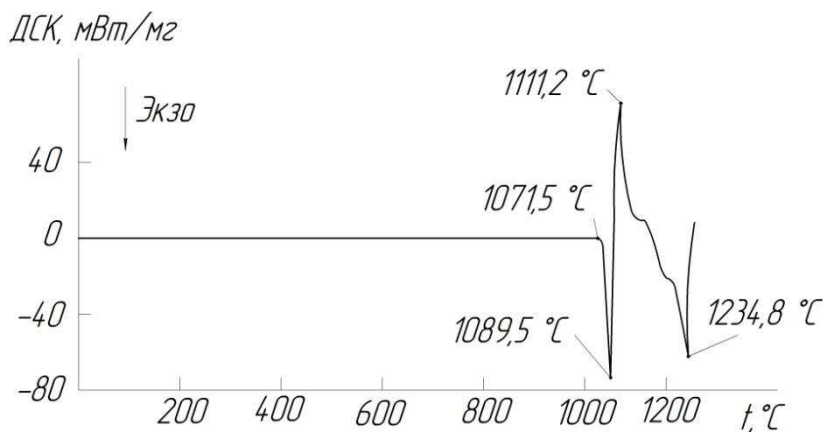
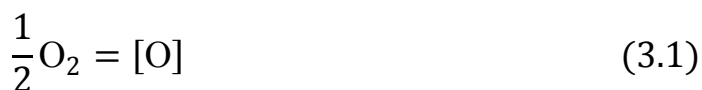


Рисунок 3.2 – Кривая ДСК меди при нагреве

Процесс дополнительного растворения кислорода с образованием Cu<sub>2</sub>O по реакциям сопровождается выделением теплоты (3.1, 3.2).



При дальнейшем нагреве образца происходит плавление Cu<sub>2</sub>O ( $t = 1234,8$  °C), что связано с поглощением теплоты и соответствует второму пику на кривой ДСК. Выше температуры плавления в равновесии находятся

жидкая медь, насыщенная кислородом, и оксидная жидкая фаза, насыщенная медью.

Согласно кривой ДСК в режиме охлаждения (рис. 3.3) в системе наряду с пиком, соответствующим затвердеванию расплава на основе меди ( $t = 1043,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), имеется пик, относящийся к тепловому эффекту затвердевания оксида меди ( $t = 1172,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

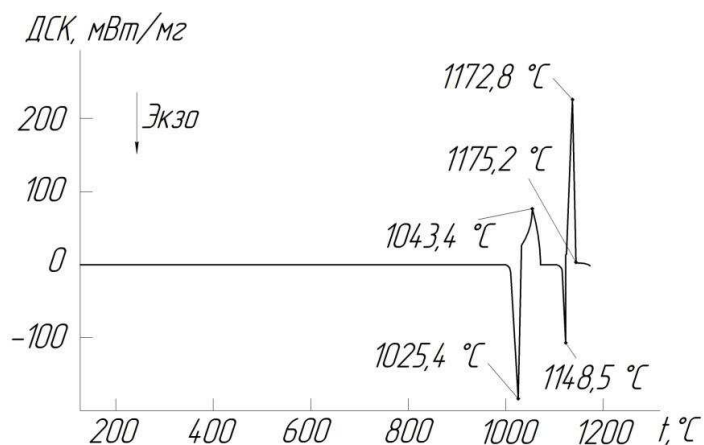


Рисунок 3.3 – Кривая ДСК меди при охлаждении

При охлаждении уменьшается растворимость кислорода в металле и при фазовых переходах из раствора выделяется избыточная оксидная фаза, что отмечается двумя пиками: при 1148,5 и 1025,4 °C [25].

### **3.2 Влияние термовременной обработки и скорости охлаждения расплава меди на повышение её качества**

Как отмечено выше, в процессе кристаллизации окисленной меди в её структуре, наряду с  $\alpha$  – твердым раствором, появляется оксидная фаза ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), которая может выделяться как в чистом виде, так и в виде эвтектики  $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$ . Такое состояние системы на основе меди называется микрогетерогенным, т.е. микронеоднородным. Микронеоднородность отрицательно сказывается на формировании структуры меди при кристаллизации.

Установлено, что при высокотемпературном воздействии в жидком металле происходит скачкообразное изменение свойств: кинематической вязкости, электросопротивления и др. Это говорит о структурных переходах происходящих в расплаве. Такое поведение обусловлено уменьшением степени микрогетерогенности расплава за счёт лавинообразного разрушения кластеров. В этом случае говорят о переходе жидкого металла в микрогомогенное (микрооднородное) состояние. Микрогомогенным считается состояние, при котором в объёме жидкости все атомы распределены статистически равномерно, не образуя атомных скоплений (кластеров). Разрушение кластеров возможно при кратковременном воздействии высокой температуры. Такая обработка получила название высокотемпературной обработки расплава.

Переход от микрогетерогенного состояния к микрогомогенному приводит к более равномерному распределению атомов разного сорта по объёму жидкости. Это обуславливает уменьшение концентрационного переохлаждения, что приводит к замене дендритной кристаллизации на ячеистую. Поэтому следующей задачей данного исследования является оценка влияния обработки сплава в жидком состоянии на фазовые и структурные превращения в твердом состоянии.

Режим термовременной обработки основан на анализе температурных зависимостей структурно-чувствительных свойств расплавленной меди и вы-

явления критической температуры, выше которой появляется гистерезис электросопротивления. Такие исследования проведены в работах [14, 18, 19,].

В частности, в работе [19] изучали температурную зависимость электросопротивления чистой электротехнической меди марки М1 (рис. 3.4). Для уменьшения окисления меди при плавке на воздухе авторы работы применяли флюс на основе фторидов и др. солей. Как видно из рисунка, при температуре 1230–1320 °С наблюдается аномальный характер изменения электросопротивления жидкой меди. В точке 1 происходит плавление меди и с повышением температуры удельное электросопротивление расплава монотонно возрастает, что характерно для всех металлов. В точке 2 по предположению авторов начинается образование статистически разупорядоченной структуры жидкой меди, а в точке 3 заканчивается этот процесс и формируется гомогенная структура жидкой меди. На наш взгляд, данное объяснение требует уточнения, так как лавинообразное разрушение кластеров возможно при весьма высоких перегревах расплава, а их полное разрушение происходит при температуре кипения.

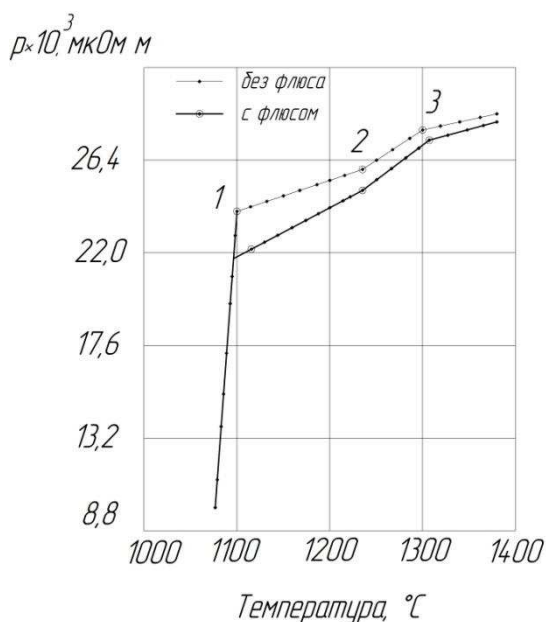


Рисунок 3.4 – Зависимость удельного электросопротивления от температуры

С учётом проведенного ранее термического анализа окисленной меди (см. раздел 3.1) аномальный характер изменения электросопротивления жидкой меди объясняется следующим. В точке 2 в жидкой меди плавится ок-

сид меди и в рассматриваемой системе существуют две несмешивающиеся жидкости: насыщенный раствор кислорода в меди и оксидная жидкая фаза, насыщенная медью (область расслоения  $ж_1 + ж_2$ ). В точке 3, согласно диаграмме состояния Cu–O выше купола расслоения двух жидкостей, происходит их взаимное растворение с образованием гомогенного однородного раствора. Данное явление можно использовать для разработки рациональной технологии подготовки расплава к модифицированию и последующей заливке с целью улучшения структуры и свойств электротехнической меди.

При литье меди ввиду её высокой теплопроводности в структуре слитков преимущественно наблюдаются вытянутые в направлении отвода тепла кристаллические зерна. Это хорошо видно на рисунке 3.5. Наполнительным литьем слиток диаметром 40 мм получали путём заливки расплава в изложницу из меди с толщиной стенки 10 мм, температура заливки расплава составляла 1120...1130 °C, температура изложницы – 300 °C.

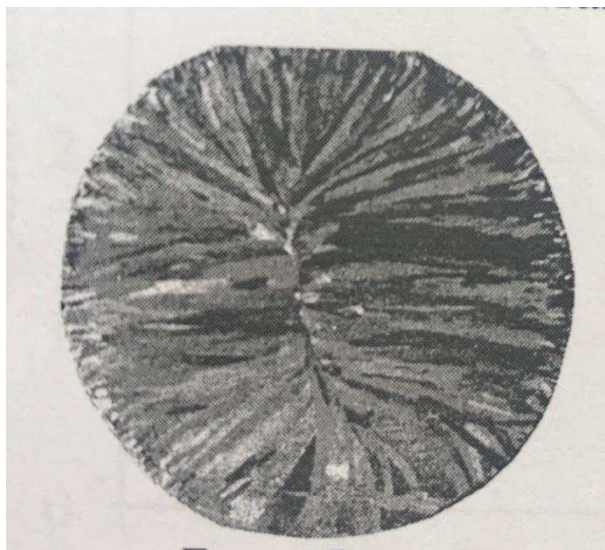


Рисунок 3.5. – Макроструктура меди марки М1

Недостатками такой структуры является ее крупнозернистое столбчатое строение и анизотропия свойств.

При исследовании на кафедре МиТОМ СФУ композиционных материалов на основе меди, упрочненных боридными фазами было установлено,



что независимо от количества введенного в расплав меди диборида хрома, структура слитка характеризуется столбчатым строением (рис. 3.6)

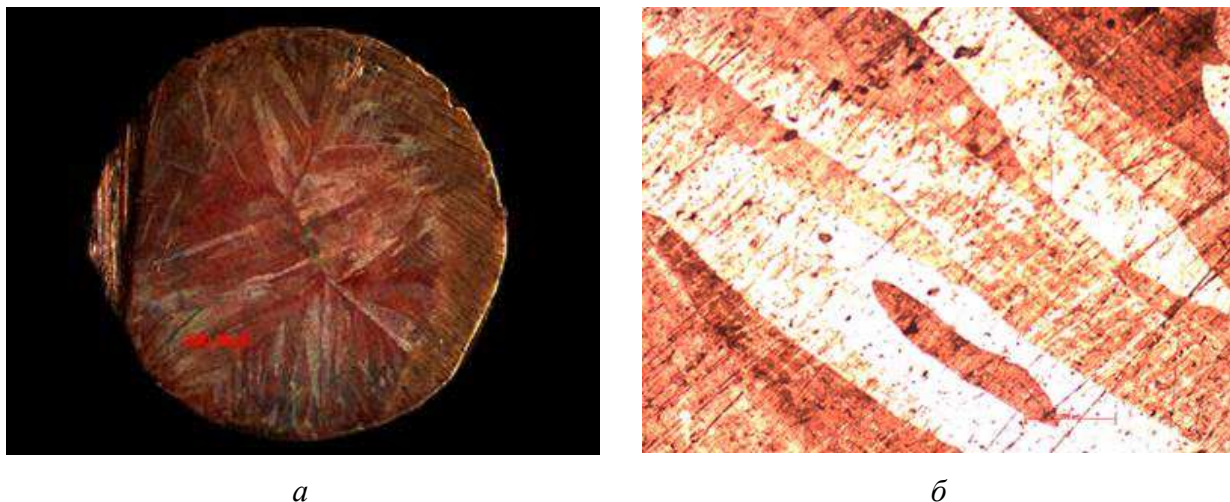


Рисунок 3.6 – Структура образцов на основе меди, полученные в водоохлаждаемом стальном кокиле: *а* – макроструктура, *б* – микроструктура

Столбчатая структура имеет большую протяженность границ между структурными зонами и обладает анизотропией свойств. Для устранения неоднородности свойств сплавов на основе меди и уменьшения зоны столбчатых кристаллов, в настоящей работе изучили влияние перегрева, скорости охлаждения и модифицирования меди марки М1 на формирование её структуры и свойств. Установлено, что высокий перегрев расплава меди до 1320 °С с последующей заливкой его в стальной кокиль способствует переходу от столбчатой структуры к округлой зёрненной структуре, а при увеличении скорости охлаждения, за счет заливки расплава в водоохлаждаемый стальной кокиль, наблюдается измельчение зеренной структуры (рис. 3.7).

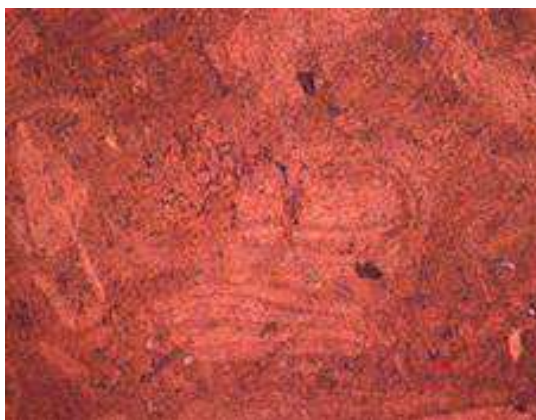


Рисунок 3.7 – Микроструктура меди марки М1, перегрев 1320 °С (×200)

### **3.3 Влияние модифицирования расплава меди на её структуру и свойства**

Как уже сказано ранее, при кристаллизации медь обладает столбчатой структурой, что негативно сказывается на её свойствах. Добиться изменения структуры и тем самым улучшения свойств можно путём модифицирования.

При введении в расплав модификаторов происходит значительное повышение прочностных характеристик и пластичности, а также изменение структуры в литом состоянии. Модификаторами называют те вещества, которые в достаточно малых концентрациях резко влияют на процессы кристаллизации и структурообразование вещества. Существуют модификаторы 1, 2 и 3 рода.

К модификаторам 1 рода относятся тугоплавкие частицы. Эффективными модификаторами 1 рода являются те, которые отвечают определенным требованиям, а именно:

- Должно образовываться химическое соединение между модификатором и одним из компонентов сплава, желательно с основным компонентом сплава.
- Кристаллизация частиц образуемых соединений (интерметаллидов) должна происходить раньше, чем основного металла или сплава.
- Модификаторы должны образовывать соединения при незначительных их концентрациях, в противном случае возможно значительное изменение химического и фазового состава сплава.

К модификаторам 2 рода относятся вещества, которые являются поверхностно-активными. Эти модификаторы должны обладать минимальной поверхностной энергией на границе металл–газ, т.е. наименьшими силами сцепления и достаточно низкой температурой плавления. Таким является миш-металл – это смесь редкоземельных металлов, в состав которой входят: церий 40–45 %, лантан 20–25 %, ниобий 15%, остальное – железо и прочие редкоземельные элементы.



Рассмотрим действие модификатора на примере лантана. Введение поверхностно-активных добавок оказывает модифицирующее действие, измельчая кристаллическую структуру сплава. Наличие в жидкости поверхностно-активных веществ вызывает появление адсорбционных слоёв на гранях кристаллов, уменьшает скорость роста отдельных граней кристаллизационных центров, а также изменяет условия срастания кристаллов.

Поверхностную активность вещества, относительно какого-либо раствора, можно оценить на основе уравнения Гиббс (3.3), которое дает возможность вычислить избыток растворенного вещества, адсорбирующегося на 1 см<sup>2</sup> поверхности из раствора различной концентрации:

$$\Gamma = - (C/RT) \cdot (d\sigma/dc) \quad (3.3)$$

если,  $d\sigma/dc < 0$ , т.е. если поверхностное натяжение с увеличением концентрации убывает, то адсорбция положительна ( $\Gamma > 0$ ) и растворенное вещество поверхностно-активно. В нашем случае  $d\sigma/dc$  с увеличением концентрации La уменьшается, что свидетельствует, что  $\Gamma > 0$ , т.е. происходит адсорбция лантана на межфазной поверхности.

К модификаторам 3 рода относятся вещества, которые оказывают влияние на сплавы, содержащие в своей структуре эвтектику.

На рисунке 3.8 приведены микроструктуры меди, отображающие совместное влияние перегрева и модифицирования.



*a*



*б*

Рисунок 3. 8 – Микроструктура меди марки М1 (×200): *a* – 0,03 % модификатора, *б* – 0,1 % модификатора

При анализе микроструктуры образцов меди подтверждено положительное влияние предварительной подготовки расплава к модифицированию. Выявлено, что при введении в расплав меди миш-металла в количестве 0,1 % и последующей заливке и затвердевании металла в водоохлаждаемом кокиле, существенно измельчается кристаллическая структура (3.9).

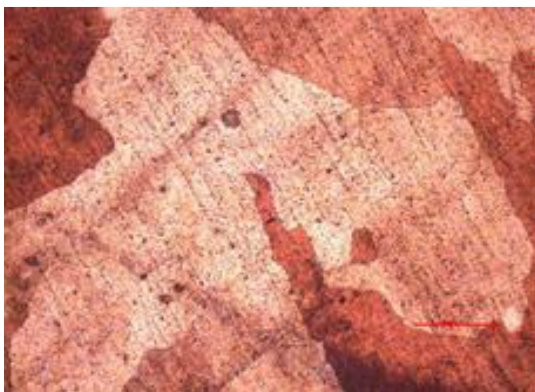


Рисунок 3.9 – Микроструктур меди марки М1 при введении миш-металла в количестве 0,1 % и затвердевании в водоохлаждаемом кокиле ( $\times 200$ )

Таким образом, результаты анализа микроструктуры меди марки М1, образцы из которой получены по разработанной нами технологии, показали возможность устранения образования столбчатой структуры меди при литье заготовок для дальнейшей обработки давлением.

## Заключение

На основании литературного обзора видно, что наиболее распространенным и перспективным методом производства медной катанки является совмещенный метод литья и прокатки *Contirod*. Но в процессе плавки медь окисляется и это неблагоприятно сказывается на качестве электротехнической меди.

Также при затвердевании медь приобретает столбчатое строение, а значит, обладает анизотропией свойств, что негативно сказывается на способности меди к пластической деформации.

Установлено, что при перегреве меди до температуры 1320 °С, а затем заливкой в стальной кокиль способствует изменению столбчатой структуры на округло зеренную структуру. А если же увеличить скорость охлаждения, за счет заливки меди в водоохлаждаемый кокиль, будет наблюдаться измельчение зеренной структуры.

Наиболее действенным способом является модифицирование миш-металлом. Так при введении в расплав меди миш-металла в количестве 0,1% а затем заливкой в водоохлаждаемый кокиль, наблюдается существенное измельчение кристаллической структуры.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Смирнов В. И., Шахтная плавка в металлургии цветных металлов, Свердловск, 1955; Клушин Д. Н., Резник И. Д., Соболев С. И., Применение кислорода в цветной металлургии, М., 1973; Металлургия меди, никеля и кобальта, ч. 1–2, М., 1977.

2 Белый Д.И. Современные технологии производства медной катанки для кабельной промышленности / Д.И. Белый // Кабели и провода. – 2011. – №5. – С.29–33.

3 Горохов Ю.В. Развитие совмещенного непрерывного процесса литья и прессования / Ю.В. Горохов, С.В. Беляев, И.В. Усков, И.Ю. Губанов, А.А. Косович // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: техника и технологии. – 2014 – Т.7. – №4. – С. 436–442.

4 Тавадзе Ф.Н. Основные направления развития процесса непрерывного литья / Ф.Н. Тавадзе, М.Я. Бровман, Ш.Д. Рамишвили, В.Х. Римен. – М.: Наука, 1982. – 217с.

5 Мысик Р.К. Анализ содержания водорода и кислорода в меди при непрерывном литье на установке *HAZELETT* / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, А.В. Сулицин, И.А. Груздева, С.Л. Смирнов, А.И. Голоднов // Труды IX съезда литейщиков России. – Уфа: УМПО, 2009. – С.98–101.

6 Логинов Ю.Н. Влияние способа литья на свойства кислородосодержащей меди / Ю.Н. Логинов, Р.К. Мысик, А.В. Сулицин, С.В. Брусницын, С.Л. Смирнов // Литейщик России. – 2009. – №7. – С.34–37.

7 Логинов Ю.Н. О связи порообразования при непрерывной разливке кислородосодержащей меди с дефектами катанки / Ю.Н. Логинов, Р.К. Мысик, В.А. Романов // Литейное производство сегодня и завтра: Тезисы докладов 7-й Всероссийской научной-практической конференции. – Спб.: Издательство Политехн. Ун-та, 2008. – С. 217–219.

8 Сулицин А.В. Развитие теоретических и технологических основ производства литых заготовок из электротехнической меди / А.В. Сулицин – Екатеринбург, 2017. – С. 13–16.

9 Голоднов А.И. Влияние вибрации на формирование кристаллической структуры меди и медных сплавов / А.И. Голоднов – Екатеринбург 2010.

10 Абрамов В. О., Абрамов О. В., Артемьев В. В. и др. Мощный ультразвук в металлургии и машиностроении. – М.: Янус-К, 2006. – 688 с.

11 Ефимов В. А., Эльдарханов А. С. Технологии современной металлургии. – М.: Новые технологии, 2004. – 784 с.

12 Эскин Г. И. Обработка и контроль качества цветных металлов ультразвуком. – М.: Металлургия, 1992. – 124 с.

13 Грот А.Н. Влияние ультразвуковой обработки расплава на структуру и свойства катанки из сплавов цветных металлов / Д.А. Красильников, В.А. Рассохин, В.И. Твердов, П.Ю. Жихарев, М.А. Голенков // Журнал Металлург. – 2012. – №10

14 Комков В.Г. Прогнозирование структуры и свойств меди путем термической и термоскоростной обработки жидкой фазы // В.Г. Комков, А.С. Живетьев. Ученые заметки ТОГУ. – 2013. – Том 4. – №4. – С.1352–1357.

15 Кисунько В.З. Термоскоростное модифицирование алюминиевых расплавов / В.З. Кисунько, И.А. Новохатский, А.И. Погорелов и др. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1980. – №1. – С. 128–130.

16 Ри Хосен Зависимость металлических свойств алюминиевых сплавов от термоскоростной обработки жидкой фазы / Хосен Ри, Е. М. Баранов // Литейное производство. – 1986. – №11. – С. 5-7.

17 Осинцев О.Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справочник / О.Е. Осинцев, В. Н. Федоров. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.

18 Ри Хосен Влияние термоскоростной обработки расплава меди на параметры жидкого состояния / Хосен Ри, Э.Х. Ри, Р.К. Мысик, А.В. Сулицин, С.В Брусницын, В.А. Романов // Литейщик России. – 2012. – №11. – С. 27–30.

19 Ри Хосен Термическая и термоскоростная обработка меди и оловянной бронзы в жидком состоянии / Хосен Ри, Э.Х. Ри, А.С. Живетьев, С.Н. Химухин, А.И. Булачок // *Металлургия машиностроения*. – 2011. – №4. – С. 6–12.

20 Рустем С.Л. Оборудование термических цехов. – М.: Машиностроение, 1971. – 288 с.

21 Термоанализатор *NETZSCH STA449 C Jupiter*. Инструкция по эксплуатации [ТЕКСТ]


22 Микроскоп Axio Observer 40 MAT. Инструкция по эксплуатации [ТЕКСТ]

23 Цифровой микротвердомер DM8. Инструкция по эксплуатации [ТЕКСТ].

24 Арсентьев П.П. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов: Учеб. Пособие для вузов / П.П. Арсентьев, С.Н. Падерин, Г.В. Серов и др. – М.: Metallurgy, 1989. – С. 218–220.

25 Бабкин В.Г. Влияние кислорода на механические свойства меди и медематричных композитов, упрочненных синтезированным в расплаве карбидами хрома. / В.Г. Бабкин, А.И. Трунова, А.И. Черепанов // *Журнал Металлы*. – 2016. – №3. – С. 25–30.

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Политехнический институт  
Кафедра Материаловедение и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
  
В.И. Темных  
(подпись)

«25» 06 2018 г.

**БАКАЛАВАРСКАЯ РАБОТА**

Направление 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов  
Профиль 22.03.01.07 Материаловедение и технологии материалов  
в машиностроении

**Влияние термической обработки и модифицирования расплава на  
структуру и свойства электротехнической меди**

Научный руководитель

  
(подпись, дата)

В.Г. Бабкин

Выпускник

  
(подпись, дата)

М.О. Огиенко

Нормоконтроль

 25.06.18  
(подпись, дата)

Л.А. Свечникова

Красноярск 2018



Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
В. И. Темных  
(подпись)  
« 22 » 06 2018 г

**ЗАДАНИЕ**  
**НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**  
**в форме бакалаврской работы**

Студенту (ке) Огиенко Маргарите Олеговне  
Группа *МТ 14-01Б* Направление (специальность) *22.03.01* «Материаловедение и технологии обработки материалов»

Тема выпускной квалификационной работы: «Влияние термической обработки и модифицирования расплава на структуру и свойства электротехнической меди»

Утверждена приказом по университету № 2261/с от 14.02.2018

Руководитель ВКР: В.Г. Бабкин, профессор кафедры «Материаловедение и технологии обработки материалов»

Исходные данные для ВКР: задание кафедры «МиТОМ»; методические указания к выполнению ВКР и её отдельных разделов; научная, учебная, методическая литература.

Перечень рассматриваемых вопросов (разделов ВКР):

- 1 Обзор литературных данных по методам управления литой структурой и свойствами электротехнической меди
- 2 Оборудование и методика проведения исследований
- 3 Результаты опытов и их обсуждения

Руководитель ВКР

  
(подпись)

В.Г. Бабкин

Задание принял к исполнению

  
(подпись)

М.О. Огиенко

« 22 » 06 2018 г.